

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hélène BRION

1^{re} THÈSE. — Etude par la mécanique ondulatoire de la molécule de bioxyde d'azote.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. L. DE BROGLIE	<i>Président.</i>
G. DARMOIS	} <i>Examineurs.</i>
R. DAUDEL	

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : BRION

Prénom : Hélène

Date de la soutenance : 6 juin 1958

Numéro d'ordre : Série A 3228, N° 4100

1

BRION (Hélène). — Etude par la mécanique ondulatoire de la molécule de bioxyde d'azote. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1959, in-8°, 33 p., 2 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1958. Sér. A. 3228. N° 4100.

2

BRION (Hélène). — Etude par la mécanique ondulatoire de la molécule de bioxyde d'azote. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1959, in-8°, 33 p., 2 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1958. Sér. A. 3228. N° 4100.

3

BRION (Hélène). — Etude par la mécanique ondulatoire de la molécule de bioxyde d'azote. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1959, in-8°, 33 p., 2 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1958. Sér. A. 3228. N° 4100.

4

BRION (Hélène). — Etude par la mécanique ondulatoire de la molécule de bioxyde d'azote. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1959, in-8°, 33 p., 2 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1958. Sér. A. 3228. N° 4100.

SÉRIE A, N° 3228

N° D'ORDRE : 4100

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hélène BRION

1^{re} THÈSE. — Etude par la mécanique ondulatoire de la molécule de bioxyde d'azote.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. L. DE BROGLIE	<i>Président.</i>
G. DARMOIS	} <i>Examineurs.</i>
R. DAUDEL	

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	J.-P. MATHIEU.	T	Physique (P. C. B.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).
PAUTHENIER.	T	Electrotechnique générale.	MAY	T	Biologie animale (P. C. B.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	FELDMANN	T	Biologie (P. C. B.).
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides.
PERKES	T	Mécanique des fluides et applications.	JOST	T	Physiologie comparée.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	MALAVARD	T	Aviation.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
PLANTFOL	T	Botanique.	NORMANT	T	Chimie organique.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	BÉNARD	T	Chimie (P. C. B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
BOULIGAND	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	GÉLOSO	T	Chimie (S. P. C. N.).
WYART	T	Minéralogie.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
TEISSIER	T	Zoologie.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appli.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
MONNIER	T	Physiologie générale.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PIVETEAU	T	Géologie.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	M ^{me} LE BRETON	T	Physiologie générale.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	LELONG	T	Mathématiques générales.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	DEVILLERS	T	Anat. et Histol. comparées.
COULOMB	T	Physique du Globe.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{me} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
P. DRACH	T	Zoologie.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
KASLER	T	Physique.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
ÉPHRUSSI	T	Génétique.	E. ROCH	T	Géologie.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraph.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LUCAS	T	Recherches physiques.	JOLIOT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	LENNUER	T	Physique (P. C. B.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	RIZET	T	Génétique.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	M ^{me} TONNELAT	T	Théories physiques.
SOLEILLET	T	Physique.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SOUCRAY	T	Chimie générale.
DANJON	T	Astronomie.	AGRAUD	T	Physique (P. C. B.).
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	M. LÉVY	T	Physique théorique.
PETIT	T	Biologie maritime.	LENORMANT	T	Physiologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{me} HUREL-PIY	T	Biol. végétale (P. C. B.).
EICHORN	T	Biologie végétale (P. C. B.).	PIAUX	T	Chimie (P. C. B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M ^{me} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	LEDERER	T	Chimie biologique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
GRIVET	T	Radi. électricité.	BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
PONCIN	T	Mécanique générale.	COTTE	T	Physique (M. P. C.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	DUBOIS J. E.	T	Chimie (S. P. C. N.).
QUELET	T	Chimie organique.	LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	MICHEL	T	Chimie (S. P. C. N.).
CAMPERTIER	T	Chimie macromoléculaire.	OLMER	T	Energetique générale.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	ROUAULT	T	Physique générale.
JUNG	T	Pétrographie.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	BARGHEWITZ	T	Chimie physique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	BRUSSEL	T	Physique atomique.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.	BUSER	T	Biologie animale (P. C. B.).
VA	T	Physique de l'atmosphère.	CAMUS	T	Biologie végétale (P. C. B.).
DESSY	T	Théories physiques.	CASTANG	T	Physique générale.
M. STOUCHES	T	Géologie.	CURIEN	T	Minéralogie et cristallog.
AMIEL	T	Chimie générale (P. C. B.).	MOYSE	T	Physiologie végétale.
HOGART	T	Minéralogie.	NOIROT	T	Evolution des êtres organ.
			PANNETIER	T	Chimie (P. C. B.).
			POSSOMPE	T	Biol. animale (P. C. B.).
			PULLMAN	T	Chimie théorique.
			TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité.
			TONNELAT	T	Biologie physicochimique.
			VILLE	T	Econometrie.
			WILLEMAR	T	Chimie (P. C. B.).
			DODÉ	T	Chimie.
			FREYMAN	T	Physique (S. P. C. N.).
			GUINCHET	T	Biol. végétale (Orsay).
			ROLLET	T	Chimie (P. C. B.).
			M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P. C. B.).
			CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
			DESNUELLE	T	Chimie biologique.

Secrétaire Général. C. MONIER.

ÉTUDE PAR LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE DE LA MOLÉCULE DE BIOXYDE D'AZOTE

PAR

Hélène BRION

INTRODUCTION

Pour calculer par une méthode non empirique les grandeurs physiques caractérisant une molécule, la méthode la plus simple est, à l'heure actuelle, la méthode dite du champ self-consistent moléculaire [1]. Elle consiste à prendre comme fonction d'onde des électrons un seul déterminant construit sur des fonctions monoélectroniques, dites orbitales. Un premier problème est de déterminer ces orbitales auxquelles on donne la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques afin de rendre le calcul praticable. Cette fonction d'onde, par sa simplicité, se prête le mieux aux interprétations physiques des propriétés des molécules.

Cette méthode, dans sa forme rigoureuse, a été jusqu'à présent appliquée à un très petit nombre de molécules, d'une part à des molécules diatomiques homonucléaires : Li_2 [2], N_2 [3] et O_2 [4], d'autre part à des hydrides : BH [5], LiH [6], FH [7] et à NH_3 [8] qui s'y rattache. Elle n'a donc pas été appliquée, sans approximation, dans le calcul des intégrales qui interviennent dans la résolution du problème, à une molécule hétéronucléaire qui ne soit pas un hydride ⁽¹⁾. Ce n'est que très récemment que l'extension des méthodes de programmation sur calculateurs électroniques a rendu possible le calcul des types d'intégrales qui se présentent dans ces molécules hétéronucléaires.

Nous étudierons dans ce travail la molécule de bioxyde d'azote NO qui est un radical et contient quinze électrons. La fonction d'onde utilisée ici contient une orbitale dégénérée représentant une couche incomplète ; une première partie de notre travail consistera à étendre la théorie du champ self-consistent à ce cas particulier de dégénérescence spatiale.

Nous calculerons ensuite, à partir des orbitales moléculaires obtenues, différentes grandeurs physiques : énergie totale, énergie de liaison, potentiel d'ionisation, transitions électroniques et moment polaire. Nous essayerons de comprendre la stabilité de ce radical en étudiant la répartition de ses électrons.

Pour calculer l'énergie de liaison, la fonction self-consistente n'est cependant pas suffisamment précise ; aussi avons-nous calculé à partir des orbitales self-consis-

⁽¹⁾ Un calcul comportant de nombreuses approximations dans le calcul des intégrales a été fait sur la molécule CO [9].

tentes une fonction d'interaction de configuration limitée aux configurations les plus importantes.

Les résultats obtenus sont, pensons-nous, une indication de plus en faveur des traitements complètement non empiriques de systèmes polyélectroniques. Ceux-ci, qui paraissaient il y a quelques années encore pratiquement impossibles, deviennent de plus en plus réalisables, grâce surtout aux progrès de la programmation électronique. Il y a, dans cette direction, un champ d'applications plein de promesses : tant en physique qu'en chimie, de nombreuses questions n'ont pu être étudiées jusqu'ici qu'à l'aide de fonctions d'onde approchées et l'interprétation donnée, souvent judicieuse, était difficile à traduire quantitativement de manière rigoureuse.

PREMIÈRE PARTIE

CALCUL DE LA FONCTION D'ONDE

1. Fonction d'onde champ self-consistente. — La molécule NO a un nombre impair d'électrons (soit $7 + 8 = 15$). On sait expérimentalement [10] que l'état fondamental est un doublet, avec une projection du moment angulaire total sur l'axe de la ligne des noyaux égale à ± 1 , soit dans les notations spectroscopiques habituelles un état ${}^2\Pi$. Mulliken a montré [11] que la configuration s'écrit, en orbitales moléculaires,

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi)^4 (2\pi);$$

σ désigne une orbitale moléculaire de projection de moment angulaire nulle, π désigne une orbitale moléculaire de projection de moment angulaire égale à ± 1 , l'ordre des orbitales 5σ et 1π étant incertain. Le doublet ${}^2\Pi$ comporte donc quatre composantes correspondant aux deux valeurs possibles de la projection du moment angulaire total $M = \pm 1$ et aux deux valeurs que peut prendre la composante de spin total $M_s = \pm 1/2$, en unités $\hbar/2\pi$.

Dans le cas où l'hamiltonien est indépendant du spin, c'est-à-dire si on néglige l'interaction spin-orbite et les effets électromagnétiques, les quatre composantes ont même énergie. La composante caractérisée par les nombres quantiques $M = +1$ et $M_s = +1/2$ peut être représentée par la fonction d'onde suivante à un seul déterminant :

$$(1) \quad \Psi = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1\sigma & \overline{1\sigma} & 2\sigma & \overline{2\sigma} & 3\sigma & \overline{3\sigma} & 4\sigma & \overline{4\sigma} & 5\sigma & \overline{5\sigma} & 1\pi^+ & \overline{1\pi^+} & 1\pi^- & \overline{1\pi^-} & 2\pi^+ \end{vmatrix},$$

1σ étant mis pour $1\sigma(1) \alpha(1)$, $\overline{1\sigma}$ étant mis pour $1\sigma(2) \beta(2)$, etc.

$1\pi^+$ et $1\pi^-$ sont des orbitales complexes de projection de moment orbital m égal à $+1$ ou -1 , donc de la forme

$$1\pi^\pm = F(r, \theta) e^{\pm i\varphi}.$$

La fonction d'onde (1) peut s'écrire sous une forme équivalente en orbitales réelles :

$$(2) \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \text{dét.} \begin{vmatrix} \dots & 5\sigma & \overline{5\sigma} & 1\pi & \overline{1\pi} & 1\pi^\times & \overline{1\pi^\times} & 2\pi \end{vmatrix} + i \text{dét.} \begin{vmatrix} \dots & 1\pi & \overline{1\pi} & 1\pi^\times & \overline{1\pi^\times} & 2\pi^\times \end{vmatrix} \right\},$$

étant donnée la relation $e^{i\varphi} = (\cos \varphi + i \sin \varphi)/2$, avec

$$1\pi = F(r, \theta) \cos \varphi \times \sqrt{2}, \quad 1\pi^* = F(r, \theta) \sin \varphi \times \sqrt{2}.$$

Nous devons trouver les équations qui déterminent les meilleures orbitales moléculaires, tout d'abord celles auxquelles doivent satisfaire les orbitales réelles qui sont plus simples à établir, ensuite celles relatives aux orbitales complexes et nous montrerons leur équivalence.

De telles équations ont été écrites par Roothaan [1] dans le cas des couches complètes et par Lefebvre [12] dans le cas des couches incomplètes. Elles présentent ici une particularité supplémentaire due à la dégénérescence des orbitales π et π^* (ou π^+ et π^-).

2. Equations self-consistentes pour les orbitales réelles. — Nous suivrons le schéma général donné par Roothaan [1]. On écrira que la variation d'énergie totale est nulle pour n'importe quelle variation infinitésimale des orbitales, en tenant compte des relations d'orthogonalité entre ces orbitales.

L'hamiltonien total des électrons est, en unités atomiques e^2/a_0 ,

$$H = \sum_{\nu} H^n(\nu) + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}},$$

avec

$$H^n(\nu) = -\frac{1}{2} \Delta(\nu) - \frac{7}{r_{N\nu}} - \frac{8}{r_{O\nu}};$$

$r_{N\nu}$ désigne la distance du $\nu^{\text{ème}}$ électron au noyau d'azote et $r_{O\nu}$ la distance du $\nu^{\text{ème}}$ électron au noyau d'oxygène. L'énergie électronique de la molécule s'écrit, avec la fonction Ψ [équations (1) et (2)] exprimée en orbitales réelles,

$$E = \int \Psi^* H \Psi \, d\tau =$$

$$\begin{aligned} & \sum_i 2 \varepsilon_i^n + \sum_{i,j} (2 J_{ij} - K_{ij}) + \sum_i (2 J_{i1} - K_{i1} + 2 J_{i1^*} - K_{i1^*}) + \\ (3) \quad & + \frac{1}{2} \sum_i (2 J_{i2} - K_{i2} + 2 J_{i2^*} - K_{i2^*}) + \\ & + 2 \varepsilon_1^n + 2 \varepsilon_{1^*}^n + \frac{1}{2} (\varepsilon_2^n + \varepsilon_{2^*}^n) + J_{11} + J_{1^*1^*} + 4 J_{11^*} - 2 K_{11^*} + \\ & + \frac{1}{2} (2 J_{12} - K_{12} + 2 J_{1^*2} - K_{1^*2} + 2 J_{12^*} - K_{12^*} + 2 J_{1^*2^*} - K_{1^*2^*}), \end{aligned}$$

avec

$$\varepsilon_i^n = \int \Phi_i H^n \Phi_i \, d\tau,$$

$$J_{ij} = \int \Phi_i(1) \Phi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) \Phi_j(2) \, d\tau_{12},$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i(1) \Phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(2) \Phi_j(2) \, d\tau_{12},$$

$$i, j = 1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, 5\sigma,$$

$$\varepsilon_1^n = \int \Phi_{1\pi} H^n \Phi_{1\pi} d\tau, \dots,$$

$$1 = 1\pi, \quad 2 = 2\pi, \quad 1^\times = 1\pi^\times, \quad 2^\times = 2\pi^\times.$$

Les relations de normalisation et d'orthogonalité entre les orbitales σ s'écrivent

$$\int \Phi_i^2 d\tau = 1, \quad \int \Phi_i \Phi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j),$$

entre les orbitales π ,

$$\int \Phi_1^2 d\tau = 1, \quad \int \Phi_2^2 d\tau = 1, \quad \int \Phi_1 \Phi_2 d\tau = 0,$$

et des équations analogues pour les orbitales $\pi^\times$. Notons que les orbitales σ et π sont automatiquement orthogonales entre elles par raison de symétrie.

Si l'on fait varier chaque orbitale Φ d'une quantité infinitésimale $\delta\Phi$, on obtient une variation δE de l'énergie totale. Les variations $\delta\Phi$ des orbitales sont soumises à des restrictions provenant des conditions d'orthonormalité. On multiplie ces restrictions, une fois variées, par des quantités appelées multiplicateurs de Lagrange, ce qui conduit aux équations suivantes :

$$4 \varepsilon_i \int \delta\Phi_i \Phi_i d\tau = 0, \quad 4 \varepsilon_{ij} \int (\Phi_i \delta\Phi_j + \Phi_j \delta\Phi_i) d\tau = 0, \quad i \neq j = 1\sigma, \dots, 5\sigma,$$

$$(4) \quad 4 \varepsilon_1 \int \delta\Phi_1 \Phi_1 d\tau = 0, \quad 4 \varepsilon_{1^\times} \int \delta\Phi_{1^\times} \Phi_{1^\times} d\tau = 0,$$

$$\varepsilon_2 \int \delta\Phi_2 \Phi_2 d\tau = 0, \quad \varepsilon_{2^\times} \int \delta\Phi_{2^\times} \Phi_{2^\times} d\tau = 0,$$

$$4 \varepsilon_{12} \int (\Phi_1 \delta\Phi_2 + \Phi_2 \delta\Phi_1) d\tau = 0, \quad 4 \varepsilon_{1^\times 2^\times} \int (\delta\Phi_{2^\times} \Phi_{1^\times} + \Phi_{2^\times} \delta\Phi_{1^\times}) d\tau = 0.$$

On fait la somme de δE et des premiers membres des équations (4) et on écrit que cette quantité est nulle pour des variations arbitraires des orbitales. On est ainsi conduit à l'annulation des coefficients des $\delta\Phi_i$ pour $i = 1\sigma, \dots, 5\sigma$, ce qui donne les équations, après division par le facteur 4,

$$\left\{ H^n + \sum_j (2 J_j - K_j) + 2 J_1 - K_1 + 2 J_{1^\times} - K_{1^\times} + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} (2 J_2 - K_2 + 2 J_{2^\times} - K_{2^\times}) \right\} \Phi_i = \sum_j \varepsilon_{ji} \Phi_j, \\ (j = 1\sigma, \dots, 5\sigma; \varepsilon_{ii} = \varepsilon_i)$$

avec la définition de Roothaan des opérateurs de Coulomb et d'échange :

$$J_i \Phi_j = \left\{ \int \Phi_i(1) \Phi_i(1) \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 \right\} \Phi_j,$$

$$K_i \Phi_j = \left\{ \int \Phi_i(1) \Phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 \right\} \Phi_j.$$

En multipliant ces équations par Φ_j , on obtient les conditions de self-consistence pour les orbitales σ :

$$(5) \quad \varepsilon_{ij} = \int \Phi_i H^s \Phi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j),$$

avec

$$H^s = H^n + \sum_i (2 J_i - K_i) + 2 J_1 - K_1 + 2 J_{1\times} - K_{1\times} + \\ + \frac{1}{4} (2 J_2 - K_2 + 2 J_{2\times} - K_{2\times}).$$

Les orbitales σ formant toutes des couches complètes, il est naturel de retrouver les conditions de self-consistence habituelles [13, 14].

Pour les orbitales π et π^* , les conditions de self-consistence seront différentes comme nous allons le voir.

L'annulation du coefficient de $\delta\Phi_1$ conduit à l'équation suivante, après division par le facteur 4 :

$$(6) \quad \left\{ H^n + \sum_i (2 J_i - K_i) + 2 J_1 - K_1 + 2 J_{1\times} - K_{1\times} + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} (2 J_2 - K_2 + 2 J_{2\times} - K_{2\times}) \right\} \Phi_1 = \varepsilon_1 \Phi_1 + \varepsilon_{12} \Phi_2$$

et une équation correspondante (6') pour $\Phi_{1\times}$.

L'annulation du coefficient de $\delta\Phi_2$ donne l'équation

$$(7) \quad \left\{ H^n + \sum_i (2 J_i - K_i) + 2 J_1 - K_1 + 2 J_{1\times} - K_{1\times} \right\} \Phi_2 = \varepsilon_2 \Phi_2 + 4 \varepsilon_{12} \Phi_1.$$

De même pour $\Phi_{2\times}$,

$$(7') \quad \left\{ H^n + \sum_i (2 J_i - K_i) + 2 J_1 - K_1 + 2 J_{1\times} - K_{1\times} \right\} \Phi_{2\times} = \varepsilon_{2\times} \Phi_{2\times} + 4 \varepsilon_{1\times 2\times} \Phi_{1\times}.$$

Si on multiplie les équations (6) et (7) par Φ_1 , après intégration, on trouve, par comparaison,

$$(8) \quad 4 \varepsilon_{12} = \varepsilon_{12} - \frac{1}{4} \zeta_{22}^{12} - \frac{1}{2} \zeta_{2'2\times}^{12} + \frac{1}{4} \zeta_{22\times}^{12\times},$$

avec la définition

$$\zeta_{22}^{12} = \int 1\pi(1) 2\pi(1) \frac{1}{r_{12}} 2\pi(2) 2\pi(2) d\tau_{12}.$$

De même, l'équation (6') et l'équation (7') conduisent à la relation

$$(8') \quad 4 \varepsilon_{1\times 2\times} = \varepsilon_{1\times 2\times} - \frac{1}{4} \zeta_{2\times 2\times}^{1\times 2\times} - \frac{1}{2} \zeta_{2'2}^{1\times 2\times} + \frac{1}{4} \zeta_{2\times 2}^{1\times 2}.$$

Les conditions de self-consistence (8) et (8') sont équivalentes, étant donnée l'équi-

valence des orbitales π et π^* à une rotation de 90° près. Elles diffèrent des conditions de self-consistence dans le cas des couches incomplètes [12] parce que les orbitales π et π^* sont dégénérées. L'équation (8) peut aussi s'écrire

$$(9) \quad 4 \varepsilon_{12} = \overline{\varepsilon_{12}},$$

avec

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12}^- &= \int \Phi_1 \left\{ H^n + \sum_i (2 J_i - K_i) + 2 J_1 - K_1 + 2 J_{1x} - K_{1x} \right\} \Phi_2 d\tau \\ &= \int \Phi_1 H'^s \Phi_2 d\tau. \end{aligned}$$

3. Equations self-consistentes pour les orbitales complexes. — Les orbitales σ étant des fonctions réelles, nous allons nous limiter aux conditions de self-consistence de la fonction

$$\Psi = \det. | 1^+ \bar{1}^- 1^- \bar{1}^- 2^+ |.$$

L'énergie s'écrit

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau = \int | 1^- \bar{1}^- 1^+ \bar{1}^- 2^- | H | 1^+ \bar{1}^+ 1^- \bar{1}^- 2^+ | d\tau.$$

On fait la convention que l'on ne gardera aucun signe complexe conjugué *. Cette élimination peut se faire grâce aux relations

$$i^* = i^-, \quad i^+ = i^+ \quad (i = 1, 2).$$

Avec cette notation, seules seront différentes de zéro les intégrales pour lesquelles la somme des nombres quantiques m est nulle.

On définit des opérateurs de Coulomb et d'échange à deux indices :

$$\begin{aligned} (j_{i^+i^-}) \Phi_j(2) &= \left\{ \int \frac{1}{r_{12}} i^+(1) i^-(1) d\tau_1 \right\} \Phi_j(2), \\ (k_{i^+i^-}) \Phi_j(2) &= \left\{ \int \frac{1}{r_{12}} i^+(1) \Phi_j(1) d\tau_1 \right\} i^-(2). \end{aligned}$$

Ils donnent naissance, en particulier, à des intégrales coulombiennes, par exemple

$$\begin{aligned} \int 1^- (j_{1^+1^-}) 1^+ d\tau_{12} &= \int 1^+(1) 1^-(1) \frac{1}{r_{12}} 1^+(2) 1^-(2) d\tau_{12} \\ &= [1^+ 1^- | 1^+ 1^-] = J_{1^+1^-} = \int 1^+ (j_{1^-1^+}) 1^- d\tau_{12} = [1^- 1^+ | 1^- 1^+] = J_{1^-1^+}. \end{aligned}$$

Mais on notera que les opérateurs $k_{i^+i^-}$ et $k_{i^-i^+}$ agiront différemment. On a

$$\int 1^+ (k_{1^+1^-}) 1^- d\tau_{12} = [1^+ 1^- | 1^+ 1^-] = J_{1^+1^-} = K_{1^+1^-}$$

et

$$\int 1^+ (k_{1^-1^+}) 1^- d\tau_{12} = [1^- 1^+ | 1^+ 1^-] = K_{1^-1^+}.$$

De même

$$\int 2^- (k_{1+1}) 2^- d\tau = [1^+ 2^+ | 1^- 2^-] = \zeta_{1^- 2^-}^{1^+ 2^+}$$

est différent de

$$\int 2^- (k_{1-1+}) 2^+ d\tau = [1^+ 2^- | 1^- 2^+] = \zeta_{1^- 2^+}^{1^+ 2^-}.$$

Toutes ces intégrales sont réelles, étant données les relations entre intégrales portant sur les orbitales réelles et intégrales sur les orbitales complexes, par exemple

$$\zeta_{2^- 2^-}^{1^- 2^-} = \zeta_{2^+ 2^-}^{1^+ 2^-} + \frac{1}{2} \zeta_{2^- 2^-}^{1^+ 2^+}, \quad (10)$$

$$\zeta_{2^+ 2^+}^{1^- 2^-} = \zeta_{2^+ 2^-}^{1^+ 2^-} - \frac{1}{2} \zeta_{2^- 2^-}^{1^+ 2^+}$$

et

$$\zeta_{2^- 2^+}^{1^- 2^+} = \frac{1}{2} [\zeta_{2^- 2^-}^{1^- 2^-} - \zeta_{2^+ 2^+}^{1^- 2^-}] = \frac{1}{2} \zeta_{2^- 2^-}^{1^+ 2^+}.$$

L'énergie s'écrit alors

$$E = 2 \epsilon_{1^+ 1^-}^n + 2 \epsilon_{1^- 1^+}^n + \epsilon_{2^- 2^+}^n + 4 J_{1^+ 1^-} - 2 K_{1^+ 1^-} + 4 J_{1^- 1^+} - 2 K_{1^- 1^+} + \\ + 2 \zeta_{2^+ 2^-}^{1^+ 1^-} - \zeta_{1^+ 2^-}^{1^+ 2^+} + 2 \zeta_{2^- 2^+}^{1^- 1^+} - \zeta_{1^+ 2^+}^{1^- 2^+}.$$

Les relations d'orthonormalité s'écrivent

$$\int \Phi_{1^-} \Phi_{1^+} d\tau = 1, \quad \int \Phi_{1^-} \Phi_{2^+} d\tau = 0, \\ \int \Phi_{2^-} \Phi_{2^+} d\tau = 1, \quad \int \Phi_{1^+} \Phi_{2^-} d\tau = 0.$$

Comme dans le cas des orbitales réelles, on écrit que la variation de l'énergie ajoutée à celle des restrictions doit être nulle pour les orbitales self-consistentes. Les variations des relations d'orthonormalité multipliées par des coefficients adéquats donnent

$$4 \epsilon_{1^+ 1^-} \int (\delta \Phi_{1^-} \Phi_{1^+} + \delta \Phi_{1^+} \Phi_{1^-}) d\tau = 0, \quad 4 \epsilon_{1^+ 2^-} \int (\delta \Phi_{1^+} \Phi_{2^-} + \delta \Phi_{2^-} \Phi_{1^+}) d\tau = 0, \\ \epsilon_{2^+ 2^-} \int (\delta \Phi_{2^-} \Phi_{2^+} + \delta \Phi_{2^+} \Phi_{2^-}) d\tau = 0, \quad 4 \epsilon_{1^- 2^+} \int (\delta \Phi_{1^-} \Phi_{2^+} + \delta \Phi_{2^+} \Phi_{1^-}) d\tau = 0.$$

Dans la somme envisagée, si on écrit que le coefficient de $\delta \Phi_{1^+}$ est nul, on obtient, après division par 4, l'équation

$$(11) \quad \left\{ H^n + 2 j_{1^+ 1^-} - k_{1^+ 1^-} + 2 j_{1^- 1^+} - k_{1^- 1^+} + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} (2 j_{2^+ 2^-} - k_{2^+ 2^-} + 2 j_{2^- 2^+} - k_{2^- 2^+}) \right\} \Phi_{1^-} = \epsilon_{1^+ 1^-} \Phi_{1^-} + \epsilon_{1^+ 2^-} \Phi_{2^-}.$$

L'annulation du coefficient de $\delta\Phi_{1-}$ donne, de même, naissance à l'équation

$$(12) \quad \left\{ H^n + 2j_{1-1+} - k_{1-1+} + 2j_{1+1-} - k_{1+1-} + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} (2j_{2-2+} - k_{2-2+} + 2j_{2+2-} - k_{2+2-}) \right\} \Phi_{1+} = \varepsilon_{1-1+} \Phi_{1+} + \varepsilon_{1-2+} \Phi_{2+} .$$

On peut voir facilement par multiplication adéquate que $\varepsilon_{1-2-} = (\varepsilon_{1-2+})^*$. Comme ces quantités sont en fait réelles [équation (10)], on a

$$\varepsilon_{1+2-} = \varepsilon_{1-2+} = \varepsilon_{12} .$$

L'annulation du coefficient de $\delta\Phi_{2-}$ donne l'équation

$$(13) \quad \left\{ H^n + 2j_{1+1-} - k_{1+1-} + 2j_{1-1+} - k_{1-1+} \right\} \Phi_{2+} = \varepsilon_{2+2-} \Phi_{2+} + 4\varepsilon_{1+2-} \Phi_{1+} .$$

L'annulation du coefficient de $\delta\Phi_{1-}$ conduit à une équation analogue. Pour obtenir les conditions de self-consistence, on multiplie l'équation (13) par Φ_{1-} et on intègre d'où

$$(14) \quad 4\varepsilon_{1+2-} = \int \Phi_{1-} \left\{ H^n + 2j_{1+1-} - k_{1+1-} + 2j_{1-1+} - k_{1-1+} \right\} \Phi_{2+} d\tau .$$

Après multiplication de l'équation (11) par Φ_{2-} et intégration, on obtient la valeur du second membre de l'équation (14) d'où

$$4\varepsilon_{1+2-} = \varepsilon_{1+2-} - \frac{1}{4} \left\{ 2\zeta_{2+2-}^{2+2-} - \zeta_{2-1-}^{2+2+} + 2\zeta_{2+1-}^{2-2+} - \zeta_{2-2+}^{2+1-} \right\}$$

ou

$$(15) \quad 3\varepsilon_{12} + \frac{3}{4} \zeta_{2-2+}^{1-2+} - \frac{1}{4} \zeta_{2+2-}^{1-2-} = 0 ,$$

tandis qu'avec les orbitales réelles, on avait obtenu la condition

$$(16) \quad 3\varepsilon_{12} + \frac{1}{2} \zeta_{2^{\times}2^{\times}}^{1^{\times}2^{\times}} + \frac{1}{4} \zeta_{22}^{12} - \frac{1}{4} \zeta_{2^{\times}2^{\times}}^{12^{\times}} = 0 .$$

On peut voir que ces deux conditions sont équivalentes au moyen des relations (10). En les portant dans (16) par exemple, on voit que l'on obtient (15).

Notons que dans le cas considéré ici où on prend pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, les équations sont des équations matricielles, chaque Φ étant remplacé par la matrice colonne C_i de ces coefficients.

4. Choix des orbitales atomiques. — Le calcul des orbitales moléculaires a été fait avec la fonction (2) c'est-à-dire en orbitales réelles.

La base d'orbitales atomiques utilisées est celle des orbitales atomiques de Slater des couches K et L avec les coefficients des exponentielles calculées par les règles de Slater

$$1s = \frac{Z_1^{3/2}}{\pi} e^{-Z_1 r} , \quad Z_{1N} = 6.7 , \quad Z_{1O} = 7.7 ;$$

$$2s^* = \left(\frac{Z_2^5}{3\pi} \right)^{1/2} r e^{-Z_2 r}, \quad Z_{2N} = 1,95, \quad Z_{2O} = 2,275;$$

$$\begin{pmatrix} 2p\sigma \\ 2p\pi \\ 2p\bar{\pi} \end{pmatrix} = \left(\frac{Z_2^5}{\pi} \right)^{1/2} r e^{-Z_2 r} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \end{pmatrix}$$

On a remplacé l'orbitale $2s^*$ par l'orbitale $2s$ orthogonalisée :

$$2s_O^* = 1,028\,416 (2s_O - 0,233\,45\,1s_O),$$

$$2s_N^* = 1,027\,032 (2s_N - 0,227\,92\,1s_N).$$

Les orbitales atomiques d'un atome donné forment alors une suite orthogonale.

A partir de ces orbitales atomiques, on peut former six orbitales moléculaires de symétrie σ et deux de chaque symétrie π :

$$m\sigma = c_{1m} 1s_N + c_{2m} 1s_O + c_{3m} 2s_N + c_{4m} 2s_O + c_{5m} 2p\sigma_N + c_{6m} 2p\sigma_O$$

($m = 1, \dots, 6$),

$$n \begin{pmatrix} \pi \\ \pi' \end{pmatrix} = c_{1n} \begin{pmatrix} 2p\pi_N \\ 2p\bar{\pi}_N \end{pmatrix} + c_{2n} \begin{pmatrix} 2p\pi_O \\ 2p\bar{\pi}_O \end{pmatrix} \quad (n = 1, 2).$$

Le travail le plus long et le plus difficile consiste à calculer les intégrales mono-électroniques et biélectroniques portant sur ces orbitales atomiques.

5. Calcul des intégrales atomiques. — Les intégrales monoélectroniques ont été calculées sur machine de bureau par deux méthodes :

1° celle utilisant les formules de Roothaan [15],

2° celle utilisant les fonctions A_n et B_n dont les expressions sont données par Preuss [16].

Cette seconde méthode est préférable à la première particulièrement dans le cas où les coefficients Z des deux orbitales sont peu différents. Avec la première méthode, les intégrales sont égales à des différences entre deux nombres très voisins et il est alors nécessaire de garder un grand nombre de décimales dans le cours du calcul.

Les intégrales biélectroniques mononucléaires ont été calculées et comparées aux résultats de Scherr [3] pour celles ayant pour centre N, au calcul de Mulligan [17] pour celles ayant pour centre O.

Les intégrales coulombiennes, d'abord calculées par interpolation des tables de Roothaan [18], ont été recalculées directement avec le calculateur électronique du Massachusetts Institute of Technology suivant une méthode due à Merryman.

Les intégrales hybrides ont été calculées sur cette même machine suivant une méthode due à Corbato [19], sauf un petit nombre qui ont été calculées à Teddington par R. Ballinger.

Les intégrales d'échange ont été calculées au M. I. T. suivant la méthode de Merryman.

Les valeurs des intégrales sont données en appendice. La distance internucléaire a été prise égale à la distance expérimentale soit $1,15 \text{ \AA} = 2,172\,7 \text{ u. a.}$ avec les

unités $a_0 = 0,5293 \text{ \AA}$, $e^2/a_0 = 27,204 \text{ eV}$. L'orbitale $2s$ désigne l'orbitale $2s$ orthogonalisée.

6. **Résolution des équations.** — 1. *Calcul des éléments de la matrice $\mathcal{H}^s$.* — Il s'agit d'écrire les éléments de matrice de l'opérateur H^s :

$$\mathcal{H}^s = \mathcal{H}^n + \mathbf{G} ,$$

$\mathbf{G}$ désignant la partie de la matrice contenant l'interaction entre électrons.

Nous avons suivi le procédé donné par Mulligan [17].

Les éléments de la matrice $\mathbf{G}$ sont donnés par $G_{pq} = \sum_{n=1}^{27} d_n D_{pq}^{(n)}$ en définissant les d_n par

$$d_n = \sum_{i=1}^5 c_{ir} c_{is} , \quad n = 1, \dots, 21 , \quad i = 1\sigma, \dots, 5\sigma ,$$

$$d_n = c_{1\pi, r} c_{1\pi, s} + \frac{1}{4} c_{2\pi, r} c_{2\pi, s} , \quad n = 22, \dots, 27 .$$

Les valeurs de r et s correspondant à chaque n sont données dans le tableau suivant :

$n = 1$	2	3	...	27
$r = 1s_N$	$1s_N$	$1s_N$	...	$2p\overline{\pi}_O$
$s = 1s_N$	$1s_O$	$2s_N$	...	$2p\overline{\pi}_O$

les $D_{pq}^{(n)}$ sont pris égaux à

$$\begin{aligned} 2 [pq | rr] - [rp | rq] & \quad (r = s), \\ 4 [pq | rs] - [rp | sq] - [rq | sp] & \quad (r \neq s). \end{aligned}$$

2. **Méthode d'itération.** — A chaque itération, les quantités

$$(17) \quad \varepsilon_{ij}^{(n)} = \sum_{p, q} c_{pi}^{(n)} c_{qj}^{(n)} (\mathcal{H}_{pq}^n + G_{pq}^{(n)}) = \int \Phi_i^{(n)} H^{(n)s} \Phi_j^{(n)} d\tau$$

ont été calculées et on a résolu, pour déterminer les nouvelles orbitales $\sigma^{(n+1)}$, l'équation séculaire $|\varepsilon_{ij}^{(n)} - \epsilon| = 0$. Les nouvelles orbitales $\sigma^{(n+1)}$ ont été ainsi calculées dans l'espace orthonormé formé par les orbitales $\sigma^{(n)}$ de la dernière itération.

Simultanément, on calcule la nouvelle orbitale $1\pi^{(n+1)}$ qui peut s'exprimer dans l'espace des orbitales $1\pi^{(n)}$ et $2\pi^{(n)}$ de la dernière itération sous la forme non normalisée $1\pi^{(n+1)} = 1\pi^{(n)} + \alpha 2\pi^{(n)}$. Le facteur de correction α est pris égal à la quantité $\beta^{(n)} = 4 \varepsilon_{12}^{(n)} - \overline{\varepsilon}_{12}^{(n)}$ multipliée par un facteur déterminé empiriquement. Ce facteur est calculé pour obtenir l'annulation de β ; en faisant varier les seules orbitales π , on trouve que la quantité β est une fonction linéaire de α .

Evidemment, après itération sur les orbitales σ , la quantité β n'est plus nulle. Elle ne sera nulle que lorsque la self-consistence est atteinte pour toutes les orbitales [équation (9)].

Les $\varepsilon_{ij}^{(n)}$ d'expression (17), qui doivent également être nuls lorsque la self-consis-

tence est vérifiée, ne décroissent pas régulièrement ; il n'a pas été possible dans ces conditions d'utiliser un procédé d'extrapolation analogue à celui employé par Scherr dans son calcul sur N_2 [3]. En conséquence, on a été obligé pour certaines itérations de multiplier les $\epsilon_{ij}^{(n)}$ par un facteur déterminé d'une manière analogue au facteur qui corrige $\beta^{(n)}$; on a trouvé également qu'en faisant varier les seules orbitales σ , $\epsilon_{ij}^{(n+1)}$ est une fonction linéaire de $\epsilon_{ij}^{(n)}$.

3. Différents types de calculs effectués. — Dans un premier calcul, nous avons pris arbitrairement $1\sigma = 1s_O$, $2\sigma = 1s_N$, ce qui est une approximation raisonnable, étant donné que ces orbitales ont une énergie beaucoup plus basse que les autres. La répulsion provenant de ces orbitales de cœur est une quantité fixe que l'on a ajouté à la quantité $\mathcal{H}_{pq}^n$.

L'équation séculaire est ainsi du quatrième degré pour les orbitales qui sont seulement des combinaisons linéaires des orbitales atomiques de la couche L.

Ce type de calcul est appelé couramment calcul incomplet. Un exemple en a été donné par Scherr dans son calcul sur N_2 [3].

Dans un second calcul, nous avons pris comme orbitales moléculaires des orbitales strictement orthogonales aux orbitales de cœur $1s_O$ et $1s_N$. Ces orbitales seront donc des combinaisons linéaires de toutes les orbitales atomiques des couches K et L, mais les équations séculaires restent de même degré. Un exemple en a été donné par Sahni (calcul B de BH [5]). On a pris comme orbitales de départ les orbitales du premier calcul que l'on a orthogonalisées aux orbitales $1s_O$ et $1s_N$. La convergence est ensuite très rapide.

Dans un troisième calcul, dit complet, toutes les orbitales sont des combinaisons linéaires de toutes les orbitales atomiques des couches K et L. L'équation séculaire est alors du sixième degré pour les orbitales. Le passage du deuxième calcul au troisième calcul se fait facilement.

Le tableau I donne les trois séries d'orbitales.

On remarque que les orbitales des deuxième et troisième calculs sont presque identiques, ce qui confirme le résultat obtenu par Sahni pour BH.

On remarquera aussi que dans le passage du premier au troisième calcul, l'énergie de l'orbitale virtuelle est modifiée considérablement (de 7 eV), ce qui conduirait à de grandes différences si l'on calculait par exemple l'énergie des transitions spectrales avec les orbitales du traitement incomplet au lieu d'utiliser celles du traitement complet.

7. Calcul d'interaction de configuration. — La fonction d'onde self-consistente que nous avons obtenue est très facile à manier. Mais elle ne tient pas compte de la corrélation entre électrons de spins contraires ; pour le calcul de l'énergie de liaison, en particulier, on verra qu'il est nécessaire d'utiliser une fonction meilleure : la fonction d'interaction de configuration.

1. Elimination de configurations monoexcitées. — Le fait de partir d'orbitales self-consistentes permet d'éliminer certaines des configurations. On sait [13] que dans le cas d'une fonction à couches complètes, lorsque les orbitales sont self-consistentes, l'interaction de configuration entre l'état fondamental et

TABLEAU I

		<i>Premier calcul ou traitement incomplet</i>		ε_i (en eV)
$\Phi_{1\sigma} = 1s_O$				— 20,613 0
$\Phi_{2\sigma} = 1s_N$				— 15,620 6
$\Phi_{3\sigma} =$				— 1,522 7
$\Phi_{4\sigma} =$				— 0,865 6
$\Phi_{5\sigma} =$				— 0,542 7
$\Phi_{6\sigma} =$				+ 0,426 8
$\Phi_{1\pi} = 0,505 0 \ 2p\pi_N + 0,764 9 \ 2p\pi_O$				— 0,553 5
$\Phi_{2\pi} = 0,888 7 \ 2p\pi_N - 0,678 0 \ 2p\pi_O$				$\overline{\varepsilon_2} = - 0,330 4$
<i>Second calcul</i>				
$\Phi_{1\sigma} = 1s_O$				— 20,618 5
$\Phi_{2\sigma} = 1s_N$				— 15,645 0
$\Phi_{3\sigma} =$				— 1,486 2
$\Phi_{4\sigma} =$				0,858 9
$\Phi_{5\sigma} =$				— 0,535 3
$\Phi_{6\sigma} =$				+ 0,684 2
$\Phi_{1\pi} = 0,519 6 \ 2p\pi_N + 0,753 5 \ 2p\pi_O$				— 0,559 3
$\Phi_{2\pi} = 0,880 2 \ 2p\pi_N - 0,690 5 \ 2p\pi_O$				$\overline{\varepsilon_2} = - 0,335 8$
<i>Troisième calcul ou traitement complet</i>				
$\Phi_{1\sigma} =$	— 0,000 8 $1s_N + 1,000 4 \ 1s_O - 0,005 4 \ 2s_N + 0,017 8 \ 2s_O - 0,004 8 \ 2p\pi_N + 0,004 6 \ 2p\pi_O$			— 20,622 9
$\Phi_{2\sigma} =$	1,000 2 $1s_N - 0,001 0 \ 1s_O + 0,016 4 \ 2s_N - 0,005 0 \ 2s_O + 0,004 8 \ 2p\pi_N - 0,002 8 \ 2p\pi_O$			— 15,650 5
$\Phi_{3\sigma} =$	— 0,043 2 $1s_N - 0,035 2 \ 1s_O + 0,358 3 \ 2s_N + 0,683 6 \ 2s_O + 0,166 5 \ 2p\pi_N - 0,199 4 \ 2p\pi_O$			1,482 5
$\Phi_{4\sigma} =$	— 0,002 0 $1s_N - 0,021 5 \ 1s_O + 0,797 8 \ 2s_N - 0,725 9 \ 2s_O - 0,014 7 \ 2p\pi_N + 0,299 5 \ 2p\pi_O$			— 0,855 4
$\Phi_{5\sigma} =$	0,021 7 $1s_N + 0,019 2 \ 1s_O + 0,472 7 \ 2s_N + 0,236 8 \ 2s_O - 0,614 9 \ 2p\pi_N - 0,579 4 \ 2p\pi_O$			— 0,537 1
$\Phi_{6\sigma} =$	0,079 9 $1s_N - 0,090 6 \ 1s_O + 0,738 2 \ 2s_N - 0,770 3 \ 2s_O + 1,089 9 \ 2p\pi_N - 1,009 2 \ 2p\pi_O$			+ 0,686 4
$\Phi_{1\pi} = 0,523 2 \ 2p\pi_N + 0,750 8 \ 2p\pi_O$				— 0,559 2
$\Phi_{2\pi} = 0,878 1 \ 2p\pi_N - 0,693 6 \ 2p\pi_O$				$\overline{\varepsilon_2} = - 0,335 9$

les états monoexcités est nulle. On retrouve cette propriété pour l'une des deux fonctions doublets auxquelles donnent naissance les configurations provenant de monoexcitations des orbitales σ occupées à l'orbitale 6σ inoccupée.

Nous allons voir quelles fonctions provenant de monoexcitations des orbitales peuvent être éliminées ici. Nous allons raisonner sur la fonction exprimée en orbitales complexes [équation (1)].

Il faut faire une variation infinitésimale des orbitales π de l'état fondamental, qui conserve leurs propriétés de symétrie et écrire que la variation correspondante de l'énergie est nulle. C'est là une autre méthode pour obtenir les conditions de self-consistence mais exprimées cette fois en termes de configurations. On a

$$\begin{aligned} 1\pi^+ &\rightarrow 1\pi^+ + \lambda 2\pi^+, & 1\pi^- &\rightarrow 1\pi^- + \lambda 2\pi^-, \\ 2\pi^+ &\rightarrow 2\pi^+ - \lambda 1\pi^+, & 2\pi^- &\rightarrow 2\pi^- - \lambda 1\pi^-. \end{aligned}$$

Ces variations tiennent compte de la dégénérescence et de l'orthogonalité des orbitales π^+ et π^- .

On obtient ainsi

$$\begin{aligned} \Psi_0 + \Delta\Psi_0 &= | \dots 5 \bar{5} 1^+ + \lambda 2^+ \bar{1}^+ + \lambda 2^- \bar{1}^- + \lambda 2^- \bar{1}^- + \lambda 2^- 2^+ - \lambda 1^+ |, \\ \Psi_0 + \lambda \Big\{ &| \dots 5 \bar{5} 1^+ 2^+ \bar{1}^- \bar{2}^+ | + | \dots 5 \bar{5} 1^+ \bar{1}^+ 2^- \bar{1}^- 2^+ | + | \dots 5 \bar{5} 1^+ \bar{1}^+ 1^- 2^- 2^+ | \Big\} + \dots \\ &= \Psi_0 + \lambda \Theta. \end{aligned}$$

On doit avoir $\Delta E = 0$, d'où

$$\int \Psi_0^* H \Theta d\tau = 0, \quad \int \Theta^* H \Psi_0 d\tau = 0.$$

Nous allons rechercher la fonction Θ dans les fonctions de symétrie ${}^2\Pi$ que l'on peut former avec $M = +1$ et $M_s = +1/2$.

On voit que les fonctions qui correspondent à des configurations monoexcitées sont : d'une part, $\Psi_1 = | \dots 5 \bar{5} 1^+ 2^+ \bar{1}^- \bar{2}^+ |$, monoexcitation $1^+ \rightarrow 2^+$; d'autre part, deux doublets correspondant à la monoexcitation $1^- \rightarrow 2^-$ que l'on peut prendre sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Big\{ | \dots 5 \bar{5} 1^+ \bar{1}^+ 1^- \bar{2}^- 2^+ | + | \dots 5 \bar{5} 1^+ \bar{1}^+ 2^- 1^- 2^- | \Big\} \\ \Psi_2' &= \frac{1}{\sqrt{6}} \Big\{ 2 | \dots 5 \bar{5} 1^+ \bar{1}^+ 1^- 2^- \bar{2}^+ | - | \dots 5 \bar{5} 1^+ \bar{1}^+ 1^- 2^- 2^+ | + | \dots 5 \bar{5} 1^+ \bar{1}^+ 2^- \bar{1}^- 2^+ | \Big\}. \end{aligned}$$

Donc
$$\Theta = \Psi_1 + \sqrt{2} \Psi_2$$

et

$$\int \Psi_0^* H (\Psi_1 + \sqrt{2} \Psi_2) d\tau = 0.$$

Si l'on calcule directement les éléments de matrice, on vérifie que, étant donnée la condition de self-consistence [équation (15)], on a

$$\int \Psi_0^* H \Psi_1 d\tau = \frac{1}{3} \zeta_{2^+ 2^+}^{1^- 2^-} \quad \text{et} \quad \int \Psi_0^* H \Psi_2 d\tau = \frac{-1}{3\sqrt{2}} \zeta_{2^+ 2^+}^{1^- 2^-}.$$

L'emploi des orbitales self-consistantes permet ainsi d'éliminer une combinaison de fonctions monoexcitées.

2. Calcul d'interaction de configuration limitée. — Nous nous restreindrons dans notre calcul aux configurations provenant d'excitations à partir des orbitales 5σ , $1\pi^\pm$ et $2\pi^\pm$ seulement.

De plus, parmi ces configurations, nous ne garderons que les fonctions dont les éléments de matrice ont une valeur supérieure à 0,05 u. a.

Ceci nous conduit à ne garder que les fonctions données dans le tableau II et, en particulier, deux seulement des cinq doublets auxquels donne naissance la configuration IV.

TABLEAU II. — Configurations

N°	5σ	$1\pi^+$	$1\pi^-$	$2\pi^+$	$2\pi^-$	6σ	Nombre de doublets	Fonctions utilisées
I	2	2	2	1				Ψ_0
II	2	2		1	2		1	Ψ_3
III	2	1	1	2	1		2	$\Psi_4, \Psi_{4'}$
IV	1	2	1	1	1	1	5	$\Psi_5, \Psi_{5'}$
V	1	1	2	2		1	2	$\Psi_6, \Psi_{6'}$
VI		2	2	1		2	1	Ψ_7

La matrice d'interaction de configuration est donc du neuvième degré. Les fonctions utilisées et les valeurs des éléments de matrice sont données dans l'appendice. On remarquera que l'intégrale d'échange K_{1+2} a une valeur notable comparée aux autres intégrales d'échange, ce qui a déjà été noté dans le cas de O_2 [4].

On obtient la fonction d'interaction de configuration suivante :

$$\Psi = 0,952\,0\,\Psi_0 - 0,134\,4\,\Psi_3 - 0,123\,6\,\Psi_4 + 0,095\,9\,\Psi_{4'} - \\ - 0,054\,8\,\Psi_5 + 0,051\,1\,\Psi_{5'} + 0,022\,9\,\Psi_6 - 0,054\,5\,\Psi_{6'} - 0,204\,9\,\Psi_7.$$

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES GRANDEURS MOLÉCULAIRES

I. Calcul des grandeurs énergétiques

La fonction d'onde self-consistante permet, comme nous allons le voir, le calcul facile de certaines grandeurs moléculaires.

Nous allons tout d'abord considérer le calcul de l'énergie et des transitions spectrales. Ensuite, nous étudierons la densité des électrons.

1. Énergie totale et énergie de liaison. — *1. Valeurs expérimentales de l'énergie totale et de l'énergie de liaison de la molécule NO.* — L'énergie moléculaire a été calculée par des procédés thermochimiques qui donnent la chaleur de dissociation de la molécule. Comme on admet généralement maintenant pour N_2 l'énergie de dissociation de 9,76 eV, on est conduit à adopter pour NO une énergie de dissociation de 6,487 eV [10].

Si on ajoute à cette énergie l'énergie des atomes constituants et l'énergie du point zéro de 0,117 eV, on obtient une énergie totale de 129,980 u. a.

2. Calcul de l'énergie totale. — Avec la fonction d'onde self-consistante exprimée en orbitales réelles, l'énergie électronique peut se calculer au moyen de l'équation (3). Cette formule peut se mettre sous la forme plus simple

$$E_0 = \sum_n (\varepsilon_n + \bar{\varepsilon}_n) + \frac{1}{2} (\bar{\varepsilon}_2 + \varepsilon_2) \quad (n = 1\sigma, \dots, 5\sigma, 1\pi, 1\pi^*),$$

avec

$$\varepsilon_n = \int \Phi_n H^s \Phi_n d\tau, \quad \bar{\varepsilon}_2 = \int \Phi_{2\pi} H^s \Phi_{2\pi} d\tau.$$

L'énergie de répulsion des noyaux ne dépend que de la distance R entre les noyaux et de leur charge : $E_n = 25,774 \text{ u. a.}$ L'énergie totale de la molécule est la somme de ces deux grandeurs. Le tableau IV donne le résultat obtenu avec les trois calculs et le calcul d'interaction de configuration (en u. a. e^2/a_0). On voit que le calcul self-consistent donne 99,04 % de l'énergie totale. Cette circonstance se retrouve dans tous les calculs de ce genre (voir tableau III).

3. Calcul de l'énergie des atomes séparés en lesquels se dissocie la molécule. — On sait que



Atome d'azote dans l'état 4S . — Une des composantes de cet état avec $M = 0$ et $M_s = +3/2$ peut s'écrire sous la forme d'un seul déterminant :

$$\Psi_N = \begin{vmatrix} 1s_N & \bar{1}s_N & 2s_N & \bar{2}s_N & 2p\sigma_N & 2p\pi_N^+ & 2p\pi_N^- \end{vmatrix}.$$

L'énergie se calcule facilement avec les intégrales monoélectroniques : $E_N = -54,265 \text{ u. a.}$ (en accord avec le calcul de Scherr [3]). On ne peut construire qu'une seule configuration de symétrie 4S avec les orbitales de la couche L.

Atome d'oxygène dans l'état 3P . — On peut construire deux configurations qui donnent naissance à des états 3P à partir des orbitales de la couche L. Mais l'interaction entre ces deux configurations est nulle. La plus basse est la configuration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$ et on peut représenter l'état 3P par la composante $M = +1$ et $M_s = 1$.

$$\Psi_O = \begin{vmatrix} 1s_O & \bar{1}s_O & 2s_O & \bar{2}s_O & 2p\sigma_O & 2p\pi_O^+ & \bar{2}p\pi_O^- & 2p\pi_O^- \end{vmatrix}.$$

On obtient une énergie de $E_O = -74,533 \text{ u. a.}$ (en accord avec le calcul de Ellison & Shull sur H_2O [20]).

4. *Calcul de l'énergie de liaison*. — Le calcul de l'énergie de liaison, différence entre l'énergie de la molécule et l'énergie des atomes séparés, est assez arbitraire. En toute rigueur, il faudrait prendre pour énergie des atomes séparés la valeur obtenue en faisant $R \rightarrow \infty$ dans la fonction d'onde moléculaire. Or, on sait qu'à l'infini, la fonction d'onde moléculaire à un seul déterminant est tout à fait incorrecte ; l'énergie de dissociation obtenue de cette façon serait beaucoup trop grande. On prend alors d'habitude, pour calculer l'énergie des atomes séparés, la fonction à un seul déterminant construite sur les mêmes orbitales atomiques que celles utilisées dans le calcul de la molécule ; on obtient ainsi une énergie de dissociation pour la fonction self-consistante. Or, c'est la fonction d'interaction de configuration limitée qui converge vers cette fonction à l'infini et non la fonction self-consistante. L'énergie de liaison calculée pour la fonction self-consistante n'a donc pas grand sens. L'énergie de liaison calculée pour la fonction d'interaction de configuration est plus rigoureuse.

On espère que l'énergie de corrélation des couches internes, dont on n'a pas tenu compte, disparaîtra dans la différence ; mais l'erreur sur l'énergie de la molécule restera, en général, plus grande que l'erreur sur les atomes séparés et cela pour deux raisons. Tout d'abord, on utilise comme paramètres pour les orbitales atomiques qui constituent les orbitales moléculaires ceux des atomes : ils ne sont pas forcément les meilleurs pour la molécule ; ensuite, la distance internucléaire R_e qui donne le minimum de l'énergie théorique ne coïncide pas, en général, avec la distance R_e expérimentale : il y aurait lieu de minimiser l'énergie par rapport au paramètre supplémentaire R de la distance entre les atomes. L'erreur ainsi commise peut être de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison qui ne représente ici que 2^o/₁₀₀ de l'énergie totale.

Cet état de choses est illustré dans le tableau III qui donne l'énergie de liaison calculée avec des fonctions d'onde self-consistantes strictement comparables à la nôtre.

TABLEAU III. — *Calculs self-consistents*

	Energie moléculaire calculée	Energie des atomes séparés	Energie de liaison	Erreur absolue énergie moléculaire	Erreur absolue énergie atomes séparés	Erreur absolue énergie de liaison	Energie de liaison calculée	Energie de liaison expér. ⁽²⁾
	(en %)			(en eV)				
BH	99,18	99,36	60	5,6	4,4	1,2	1,8	3
FH	98,96	99,13	22,5	28,4	23,7	4,7	1,37	6,08
Li ₂	98,95	99,18	11	4,3	3,3	1	0,12	1,06
N ₂	99,05	99,34	15	28,4	19,7	8,7	1,20	9,90
O ₂	99,12	99,23	15	35	31,4	4,4	0,79	5,18
NO	99,04	99,28	—	34	25,5	8,2	—1,60	6,60

Le tableau IV donne les résultats de nos calculs sur la molécule NO.

(²) après avoir ajouté l'énergie du point zéro.

TABLEAU IV. — Résultats pour la molécule NO

	1 ^{er} calcul	2 ^e calcul	3 ^e calcul	Interaction de configur	Expér.
Energie totale (en u. a.)	-128,883	-128,737	-128,739	-128,861	-129,980
Energie des atomes séparés (en u. a.)	-128,798	-128,798	-128,798	-128,798	-129,737
Energie de liaison (en eV)	+ 2,3	+ 1,65	+ 1,6	+ 1,7	+ 6,6

Il faut noter que l'énergie de la molécule, donnée par le premier calcul, a été obtenue en supposant que les orbitales moléculaires étaient toutes orthogonales. L'erreur que l'on commet est, en général, négative ce qui aboutit à la contradiction apparente que l'énergie de liaison est meilleure dans un calcul incomplet que dans un calcul complet.

On voit, d'autre part, que le gain d'énergie obtenu par interaction de configuration limitée (3,3 eV) est comparable à celui obtenu pour O₂ (2,6 eV).

Il reste, cependant, que le pourcentage de l'énergie de liaison calculée dans le cas de ce radical est plus faible que pour d'autres molécules (tableau V).

TABLEAU V. — Pourcentage de l'énergie de liaison calculée après interaction de configuration

Fonctions atomiques : orbitales de Slater						Orbitales de Hartree-Fock		
	NO	FH [21]	BH [22]	Li ₂ [2]	O ₂ [4]	OH [23]	LiH [24]	NH ₃ [25]
Interaction config. limitée	26 %				66 %			
Interaction config. complète		35 %	76 %	73 %	70 %	30 %	63 %	81 %

2. **Potentiel d'ionisation.** — 1. *Valeur expérimentale.* — La valeur du premier potentiel d'ionisation a été déterminée à la fois par des mesures spectroscopiques et par photoionisation. Les mesures s'accordent sur la valeur de 9,25 eV [26].

2. *Calcul théorique.* — Le premier potentiel d'ionisation est donné, au signe près, par la différence entre l'énergie de la molécule NO et celle de la molécule ionisée une fois. L'énergie de NO⁺ dans l'état fondamental ¹Σ⁺, représentable par la fonction $\Psi = | \dots 5\sigma \bar{5}\sigma 1^+ \bar{1}^+ 1^- \bar{1}^- |$, est égale, si l'on suppose que les orbitales internes ne sont pas modifiées par le départ de l'électron de l'orbitale 2π, à

$$E(\text{NO}^+) = E(\text{NO}) - \left(\varepsilon_2^n + \sum_i \left(2 J_{i2} - K_{i2} \right) + 2 J_{12} - K_{12} + 2 J_{1^*2} - K_{1^*2} \right)$$

ou $E(\text{NO}^+) - E(\text{NO}) = -\bar{\varepsilon}_2$. On retrouve pour les radicaux une égalité semblable à celle de Koopmans [27] pour les molécules à couches complètes, avec cette définition particulière de l'énergie de l'orbitale simplement occupée.

Le calcul complet donne la valeur de 9,14 eV, ce qui est en excellent accord avec les résultats expérimentaux. L'accord semble même meilleur que dans le cas des couches complètes (pour N_2 , l'erreur est de l'ordre de 1 eV [3]) où le départ d'un électron doit modifier profondément l'énergie de l'électron restant sur cette même couche. Ici, l'électron ionisé était seul sur son orbitale.

3. **Spectre ultraviolet.** — Dans l'étude du spectre ultraviolet, il apparaît deux sortes d'états excités : $^2\Pi$ et $^2\Sigma^+$ (cf. en particulier [28, 29] pour un schéma des courbes de potentiel).

1. **Transitions $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$.** — *Résultats expérimentaux.* — Les transitions entre l'état fondamental et le premier état excité B $^2\Pi$ apparaissent sous la forme d'un système de bandes appelé le système β .

Cet état correspond vraisemblablement à la configuration

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi)^3 (2\pi)^2.$$

Sa distance internucléaire d'équilibre est 1,4 Å, donc plus grande que la distance de l'état fondamental. Ceci est à relier à une excitation d'une orbitale liante 1π à une orbitale antiliante 2π . L'énergie de la transition verticale $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ est égale à 6,5 eV [28].

Etude théorique de cette transition. — Nous devons considérer les configurations excitées les plus basses de symétrie $^2\Pi$; on a vu qu'elles donnent naissance aux fonctions Ψ_1 , Ψ_2 et $\Psi_{2'}$. La fonction $\Psi_{2'}$ est la plus basse et a une énergie de 7,6 eV au-dessus de l'état fondamental ⁽³⁾.

2. **Transitions $^2\Pi \rightarrow ^4\Pi$.** — Mulliken [11] a prédit l'existence d'un état à 4,5 eV environ au-dessus de l'état fondamental. La recherche d'une transition $^2\Pi \rightarrow ^4\Pi$ dans le spectre de NO n'a donné aucun résultat [30], mais dans le composé NOCl on a pu mettre en évidence une bande vers 1 eV [31] qui correspondrait peut-être à cette transition.

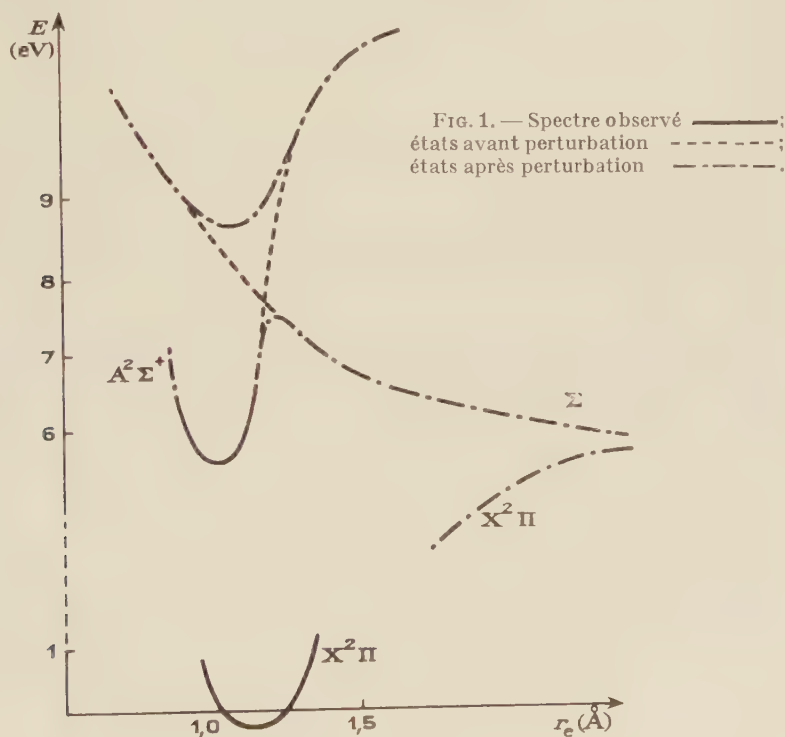
Les configurations qui donnent naissance à un quadruplet sont celles qui donnent naissance à deux doublets $^2\Pi$. Le plus bas correspond à la monoexcitation $1\pi \rightarrow 2\pi$ et il est à 3,9 eV au-dessus de l'état fondamental, ce qui est en accord avec la prédiction de Mulliken.

3. **Transitions $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^+$.** — *Résultats expérimentaux.* — Les transitions $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^+$ donnent naissance à plusieurs systèmes de bandes dont le plus bas correspond à l'état excité A $^2\Sigma^+$. La distance d'équilibre de ces états excités est $r = 1,06$ Å, donc plus petite que celle de l'état fondamental et la constante de force est plus grande, ce qui correspond à une liaison plus forte entre les atomes

⁽³⁾ Note ajoutée après souenance. Un calcul d'interaction de configuration limitée conduit, pour la fonction représentant le premier état excité, à $\Psi^1 = 0,055\ 3\ \Psi_0 + 0,700\ 0\ \Psi_1 - 0,466\ 8\ \Psi_2 - 0,495\ 9\ \Psi_{2'} + 0,144\ 2\ \Psi_3 + 0,035\ 8\ \Psi_4 + 0,139\ 7\ \Psi_{4'} - 0,036\ 9\ \Psi_7$ qui est à 7,8 eV au-dessus de la fonction de l'état fondamental. Le deuxième état excité est rejeté à 10,9 eV.

excités qu'entre les atomes de l'état fondamental. Les états observés se dissocient très probablement en des atomes dans des états excités qui font intervenir les orbitales atomiques de la couche M [32]. Tout ceci montre, comme l'a proposé Mulliken [11], que les configurations qui donnent naissance à ces états correspondent à des excitations de l'orbitale antiliante à des orbitales liantes de la couche $n = 3$.

L'état ${}^2\Sigma^+$, qui peut se construire à partir des atomes en lesquels se dissocie l'état fondamental, n'a pas été observé. Cet état pourrait être représenté par une configuration monoexcitée de l'orbitale liante 5σ à l'orbitale antiliante 2π , donc faisant intervenir les orbitales de la couche L seulement. Par suite de la règle de non-croisement des états de même symétrie, cet état instable avant perturbation pourrait, après perturbation, donner naissance à des transitions qui se placeraient très haut (vers 8,5 eV) [28] (fig. 1).



Interprétation théorique. — Dans l'approximation utilisée ici, nous ne pouvons étudier les configurations faisant intervenir les orbitales des couches $3s$ des atomes, donc les états $A\ {}^2\Sigma^+$, etc.

La configuration la plus basse de symétrie ${}^2\Sigma^+$ de notre calcul peut, en première approximation, représenter l'état ${}^2\Sigma^+$ instable. C'est la configuration mono-

excitée $5\sigma \rightarrow 2\pi^-$ qui est à 8,5 eV au-dessus de l'état fondamental, ce qui semble confirmer les prévisions des expérimentateurs.

Il resterait à voir si les conclusions du calcul seraient beaucoup changées après interaction de configuration avec les orbitales $3s$, ce qui n'est malheureusement pas possible dans l'état actuel des méthodes de calcul des intégrales atomiques.

4. Transitions ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Delta$. — On a aussi observé récemment un système de bandes (appelées β') que l'on attribue à des transitions ${}^2\Delta$ [33]. La transition verticale est à 7,7 eV. La première transition ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Delta$, calculée, est à 7,1 eV (tableau VI).

TABLEAU VI. — *Transitions spectrales (en eV)*

	$X^2\Pi \rightarrow B^2\Pi$	$X^2\Pi \rightarrow {}^4\Pi$	$X^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma^+$	$X^2\Pi \rightarrow B'^2\Delta$
Calcul	7,6	3,9	8,5	7,7
Expér.	6,5	1 ?	8,5 ?	7,1

II. Etude de la densité électronique

1. Calcul du moment polaire. — Le moment polaire ne donne qu'une indication globale de la répartition des charges dans une molécule polaire. Encore n'en connaît-on généralement que la valeur absolue.

Nous pouvons, avec la fonction d'onde self-consistente, calculer facilement cette quantité. Si le résultat théorique est en bon accord avec l'expérience, nous pourrions penser que la fonction utilisée donne une répartition des charges électroniques qui représente assez bien la répartition réelle.

1. Valeur expérimentale du moment polaire. — La valeur du moment polaire de NO est de 0,16 debye [34]. Son signe n'est pas connu.

2. Calcul du moment polaire. — Le moment polaire est indépendant de l'origine choisie pour le calculer. Nous avons choisi de prendre comme origine N (un calcul a été fait également avec O comme origine, à titre de vérification).

Moment dû aux charges positives = $+8 eR = +17,399 ea_0$. Cette quantité ne dépend que de la charge des noyaux et de la distance internucléaire.

$$\begin{aligned} \text{Moment dû aux charges négatives} &= -e \int \Psi^* \vec{Z} \Psi d\tau \\ &= -\sum_i e \int \Phi_i^* \vec{Z}_N \Phi_i d\tau. \end{aligned}$$

Les intégrales atomiques $\int \chi_p \vec{Z}_N \chi_q d\tau$ nécessaires au calcul ont été calculées au moyen des fonctions A_n et B_n ; elles sont données en appendice.

On trouve un moment de $-17,166 ea_0$ pour le calcul complet. Le calcul complet et le calcul incomplet donnent sensiblement le même résultat (tableau VII).

Le signe donné pour le calcul est $N-O^+$.

On voit donc que la fonction d'onde utilisée donne un bon ordre de grandeur de la valeur expérimentale.

Il faut remarquer que le signe calculé est de sens contraire à celui donné par la règle de Malone. Cette règle (proportionnalité approchée entre le moment polaire et la différence d'électronégativité) donne $\mu = 0,5$ debye $N-O^-$.

Dans le calcul fait par Sahni sur CO [9], on avait trouvé un semblable désaccord, mais l'expérience a confirmé récemment le calcul quantique [35] (tableau VIII).

TABLEAU VII. — Moment polaire de NO (en debye)

1 ^{er} calcul	3 ^e calcul	Expérience
0,54	0,50	0,2

TABLEAU VIII. — Moment polaire de CO

Règle de Malone	Calcul	Expérience
1 debye $C-O^-$	1 debye $C-O^+$	0,12 debye $C-O^+$

2. **Etude de la répartition des charges par la « population atomique ».** — Mulliken [36] a proposé une méthode d'analyse de la répartition des charges dans les molécules diatomiques au moyen de la méthode des orbitales moléculaires. Une charge pour chaque orbitale moléculaire i peut être calculée sur chaque atome k et pour chaque orbitale atomique r_k par la formule

$$N(i, r_k) = \left\{ c_{ir_k}^2 + c_{ir_k} \sum_l c_{il} S_{r_k, l} \right\} N(i);$$

les c_i sont les coefficients des orbitales atomiques de l'orbitale moléculaire i , $S_{r_k, l}$ est l'intégrale de recouvrement entre l'orbitale r_k et l'orbitale l , $N(i)$ désigne le nombre d'électrons placés dans l'orbitale moléculaire i .

La charge sur chaque orbitale atomique r_k de l'atome k dans la molécule est donnée par $\sum_i N(i, r_k)$. Si l'on considère avec Mulliken que le transfert de charge a lieu uniquement à partir des orbitales atomiques $2p$, la diminution de charge des orbitales atomiques $2s$ dans la molécule par rapport à leur charge dans les atomes libres peut être assimilée à l'hybridation.

Le tableau IX donne ces charges pour la molécule NO dans le cas du calcul complet. A titre de comparaison, on a donné aussi les populations atomiques pour chaque atome N dans N_2 [3] et O dans O_2 [4].

TABLEAU IX. — *Populations atomiques*
NO

	$2s_N$	$2p\sigma_N$	$2p\pi_N$	$2s_O$	$2p\sigma_O$	$2p\pi_O$
3σ	0,48	0,16		1,20	0,14	
4σ	1,02	0,01		0,64	0,34	
5σ	0,34	0,87		0,08	0,72	
1π			1,42			2,58
2π			0,64			0,35
Totaux	1,84	1,04	2,06	1,92	1,20	2,93

 N_2 O_2

	$2s_N$	$2p\sigma_N$
$2\sigma_g$	0,75	0,25
$2\sigma_u$	0,74	0,26
$3\sigma_g$	0,25	0,75
Totaux	1,74	1,26

	$2s_O$	$2p\sigma_O$
	0,87	0,13
	0,89	0,11
	0,13	0,87
	1,89	1,11

Le tableau X donne l'hybridation au sens de Mulliken. On voit qu'il y a une augmentation de l'hybridation quand on passe du calcul incomplet au calcul complet. Ce tableau donne aussi les résultats obtenus par application de la « formule magique » de Mulliken [37]. Cette formule a été appliquée à NO en considérant que NO a une double liaison et une liaison à trois électrons ; on a utilisé dans le calcul les intégrales d'échange exactes. On voit que cette formule est en très bon accord avec les calculs complets.

TABLEAU X. — *Hybridation*

	NO $\begin{array}{cc} \text{N} & \text{O} \end{array}$		Moyenne NO	N_2	O_2	CO $\begin{array}{cc} \text{C} & \text{O} \end{array}$		Moyenne CO
Calcul incomplet ...	12 %	6 %	9 %	18 %		50 %	14 %	32 %
Calcul complet	16 %	8 %	12 %	26 %	11 %			
Formule magique ..			11 %	22 %	9 %			

On voit cependant, d'après ce tableau, qu'il est peut-être illusoire de penser avec Mulliken que l'hybridation pour un atome donné est constante d'un composé à l'autre.

Mulliken a noté que la charge totale Q sur l'un des atomes de la molécule multipliée par la distance d'équilibre donne une valeur approximative du moment polaire calculé. Il se trouve que dans le cas de NO, comme dans celui de CO, cette règle est plus proche de la règle d'électronégativité que des résultats du calcul complet ; elle donne un signe opposé à celui que donne le calcul direct (tableau XI).

TABLEAU XI

	NO		CO	
Qr_e	0,28	N ⁺ O ⁻	0,48	C ⁺ O ⁻
μ calc.	0,50	N ⁻ O ⁺	1,00	C ⁻ O ⁺

3. **Étude de la liaison par la « population de recouvrement ».** — Mulliken a également proposé une méthode pour étudier au moyen des orbitales moléculaires la liaison dans la molécule. La population de recouvrement de chaque orbitale moléculaire,

$$n_i = \sum_{r_k, s_l} 2 N(i) c_{ir_k} c_{is_l} S_{r_k, s_l},$$

peut caractériser la force de liaison de l'orbitale. Si elle est positive, l'orbitale est liante ; si elle est négative, l'orbitale est antiliante.

Le tableau XII donne la population de recouvrement pour NO et, à titre de comparaison, celles de N₂, O₂ et CO [9].

TABLEAU XII. — Population de recouvrement

	NO	CO	N ₂	O ₂	Caractère de l'orbitale
3σ (2σ _g)	0,67	0,73	0,85	0,61	liante
4σ (2σ _u)	-0,53	-0,31	-0,36	-0,35	antiliante
5σ (3σ _g)	0,01	-0,06	-0,08	0,10	non liante
1π ⁺ (π _u ⁺)	0,32	0,33	0,44	0,24	liante
1π ⁻ (π _u ⁻)	0,32	0,33	0,44	0,24	liante
2π ⁺ (π _g ⁺)	-0,25 (1)			-0,33 (2)	antiliante
$n_\sigma = \sum_i n_{i\sigma}$	0,15	0,37	0,39	0,36	
$n = \sum_i n_i$	0,54	1,02	1,27	0,52	

N. B. — Les chiffres entre parenthèses à côté des n_i de 2π⁺ donnent le nombre d'électrons dans ces orbitales.

Quel sens faut-il donner à la population de recouvrement total n ? Mulliken l'interprète comme une mesure de la force totale de covalence. Le tableau XIII

compare le n total à l'énergie de liaison des molécules. Il apparaît que si la correspondance est possible pour des molécules analogues (N_2 , O_2 et NO), il n'y a plus de parallélisme entre ces deux quantités quand on compare d'autres molécules comme Li_2 et les hydrures.

TABLEAU XIII. — Population de recouvrement, énergie de liaison et hybridation

	O_2	NO	N_2	CO	Li_2	BH	FH
n	0,52	0,54	1,27	1,02	0,84	0,52	0,26
Energie de liaison exp. (en eV)	5	6,6	10	11	1	3	6
Hybridation s. p.	11 %	12 %	26 %	32 %	10 %	10 %	5 %

En ce qui concerne les populations partielles $n(\sigma)$ et $n(\pi)$, on remarque avec Mulliken, en comparant $n(\sigma)$ et $n(1\pi)$, que pour CO et N_2 la liaison σ est de même force qu'une liaison π . Mais si on applique cette idée à NO , on voit qu'une liaison π serait deux fois plus forte qu'une liaison σ et que, dans le cas de O_2 , la liaison π serait plus faible que la liaison σ .

De cette étude, il reste donc seulement qu'on retrouve pour la molécule NO le schéma des liaisons de valence usuel :

- une liaison σ ,
- une liaison π ,
- une liaison π à trois électrons,

sans que l'on puisse parler de la force de chaque liaison.

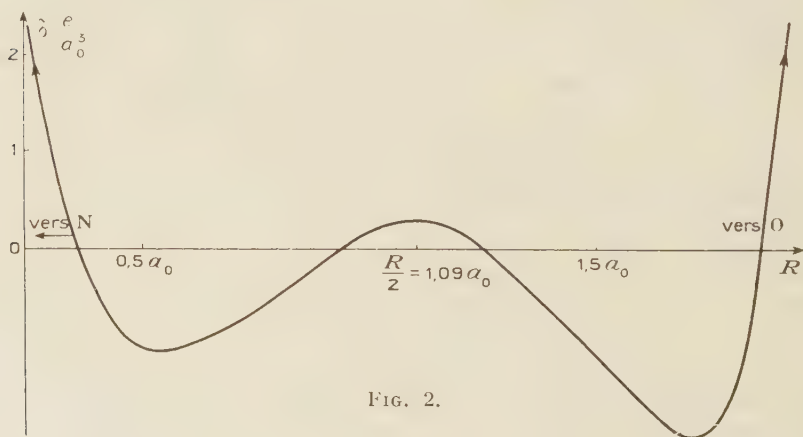


FIG. 2.

4. **Etude de la liaison au moyen de la fonction densité δ .** — On peut avoir une idée globale de la liaison, en calculant la fonction δ introduite par R. Daudel [38].

Cette fonction est la différence entre la densité dans la molécule et la somme des densités des atomes libres juxtaposés à la même distance que dans la molécule. Dans notre cas, cette fonction δ dépend des fonctions d'onde utilisées pour décrire les atomes. Mais nous nous bornerons à calculer cette fonction sur la ligne des noyaux sur laquelle les orbitales $2p\pi$ sont nulles ; on n'étudie ainsi que la liaison par les électrons σ ; il suffit alors de considérer que lorsque la liaison σ de la molécule NO se brise, il reste un électron σ sur chaque atome. On a donc choisi de représenter les atomes par les configurations suivantes :

atome N dans l'état $4S : (1s)^2, (2s)^2, (2p\sigma), (2p\pi)^2$;

atome O dans l'état $3P : (1s)^2, (2s)^2, (2p\sigma), (2p\pi)^3$.

La figure 2 montre une accumulation quasi symétrique de la densité électronique par la liaison, ce qui confirme que la molécule NO se comporte comme une molécule très peu polaire.

CONCLUSION

Nous allons résumer brièvement les résultats obtenus pour la molécule NO. Rappelons que nous avons établi les équations donnant les orbitales du champ self-consistent dans ce cas particulier où la fonction d'onde contient une couche incomplète représentée par une orbitale dégénérée. Une fois la fonction d'onde choisie, les grandeurs moléculaires ont été calculées sans l'introduction d'aucun paramètre empirique.

1° Le pourcentage de l'énergie totale calculée atteint 99,14 % avec la fonction d'interaction de configuration limitée.

2° L'énergie de liaison obtenue avec cette même fonction assure la stabilité de la molécule, malgré les difficultés bien connues du calcul de cette grandeur.

3° La fonction d'onde utilisée ne permet pas une étude complète du spectre ultraviolet, mais elle permet néanmoins de prévoir des transitions non encore décelées, en bon accord avec les prévisions des expérimentateurs.

4° Le signe du moment polaire n'étant pas connu expérimentalement, il sera intéressant de voir s'il y aura confirmation du signe prévu par la théorie.

5° La comparaison des résultats sur les populations atomiques et l'hybridation à ceux obtenus pour d'autres molécules (hydrures et molécules homonucléaires) a précisé ce qui semble valable dans ces concepts.

L'auteur tient à exprimer toute sa reconnaissance à M^r Daudel qui a assuré la direction de ce travail et dont les suggestions sur de nombreux points ont été très utiles. Il remercie également le Professeur Slater, du Massachusetts Institute of Technology, qui a autorisé l'un des membres de ce laboratoire, M^r Moser, à utiliser la calculatrice électronique « Whirlwind » pour déterminer une partie des intégrales atomiques avec un programme dû à M^r Merryman, que nous remercions aussi. Les équations du premier calcul ont été résolues indépendamment par M^r Yamazaki, de l'Université de Yamagata, avec lequel nous avons eu de très fructueux échanges de correspondance. Enfin, l'auteur veut exprimer ses remer-

ciements à ses collègues du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, en particulier M^{rs} Bratož, Lefebvre et Moser, pour d'intéressantes discussions qui ont contribué à créer des conditions favorables à la poursuite de ce travail.

APPENDICE

Fonctions

$$\Psi_3 = |\dots 5 \bar{5} 1^+ \bar{1}^- 2 \bar{2}^- 2^+|$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\dots 5 \bar{5} 2^+ \bar{2}^- 1^+ \bar{1}^- 2^-| + |\dots 5 \bar{5} 2^+ \bar{2}^- 1^- \bar{1}^+ 2^+| \right\}$$

$$\Psi_{4'} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ 2 |\dots 5 \bar{5} 2^+ \bar{2}^- 1^+ 1^- \bar{2}^-| - |\dots 1^+ \bar{1}^- 2^-| + |\dots 1^- \bar{1}^+ 2^+| \right\}$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ |\dots 5 \bar{2}^+ 2^- \bar{6} 1^-| - |\dots 5 \bar{2}^+ \bar{2}^- \bar{6} 1^-| - |\dots 5 \bar{2}^+ \bar{2}^- \bar{6} 1^+| + \right. \\ \left. + |\dots 5 \bar{2}^+ \bar{2}^- \bar{6} 1^+| + |\dots 5 \bar{2}^+ \bar{2}^- \bar{6} \bar{1}^-| - |\dots 5 \bar{2}^+ \bar{2}^- \bar{6} \bar{1}^+| \right\}$$

$$\Psi_{5'} = \frac{1}{\sqrt{60}} \left\{ 3 |\dots 5 \bar{2}^+ 2^- \bar{6} 1^-| + 2 |\dots 5 \bar{2}^+ \bar{2}^- \bar{6} 1^-| - 5 |\dots 5 \bar{2}^+ 2^- \bar{6} \bar{1}^-| - \right. \\ \left. - 2 |\dots 5 \bar{2}^+ \bar{2}^- \bar{6} 1^+| - |\dots 5 \bar{2}^+ 2^- \bar{6} 1^+| - 2 |\dots 5 \bar{2}^+ \bar{2}^- \bar{6} 1^+| + \right. \\ \left. + 2 |\dots 5 \bar{2}^+ \bar{2}^- \bar{6} \bar{1}^-| + 3 |\dots 5 \bar{2}^+ 2^- \bar{6} \bar{1}^-| \right\}$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\dots 4 \bar{4} 1^- \bar{1}^- 2^+ \bar{2}^- 1^+ \bar{6} 5| + |\dots 4 \bar{4} 1^- \bar{1}^- 2^- \bar{2}^+ \bar{6} \bar{1}^+ 5| \right\}$$

$$\Psi_{6'} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ 2 |\dots 1^+ \bar{6} \bar{5}| - |\dots 1^+ \bar{6} 5| + |\dots 6 \bar{1}^+ 5| \right\}$$

$$\Psi_7 = |\dots 4 \bar{4} \bar{6} \bar{6} 1^+ \bar{1}^+ 1^- \bar{1}^- 2^+|$$

Valeurs des intégrales moléculaires (en unités e^2/a_0)

$\bar{\varepsilon}_1 = -1,080\ 6$	$J_{15} = 0,537\ 7$	$J_{55} = 0,618\ 5$
$J_{11} = 0,623\ 2$	$J_{16} = 0,639\ 2$	$J_{66} = 0,767\ 1$
$J_{22} = 0,604\ 8$	$J_{25} = 0,566\ 7$	$J_{56} = 0,622\ 8$
$J_{12} = 0,576\ 4$	$J_{26} = 0,629\ 9$	$K_{56} = 0,135\ 4$
$K_{1^+ 2^+} = 0,181\ 3$	$K_{15} = 0,027\ 3$	$\zeta_{2^- 2^-}^{1^+ 1^+} = 0,044\ 8$
$K_{1^+ 2^-} = 0,038\ 5$	$K_{25} = 0,040\ 3$	$\zeta_{56}^{12} = -0,123\ 0$
$K_{11} = 0,054\ 1$	$K_{16} = 0,031\ 9$	$\zeta_{25}^{16} = -0,002\ 6$
$K_{22} = 0,053\ 7$	$K_{26} = 0,040\ 5$	$\zeta_{26}^{15} = -0,008\ 3$

Intégrales monoélectroniques

χ_1	χ_2	$\chi_N \left(-\frac{1}{2} \Delta \right) \chi_N$	$\chi_N \frac{1}{r_N} \chi_N$	$\chi_N \frac{1}{r_O} \chi_N$
1s	1s	22,445	6,7	0,460 26
1s	2s	— 5,985 88	—0,893 41	0
1s	2p σ	0	0	0,012 89
2s	2s	2,240 99	1,079 57	0,455 12
2s	2p σ	0	0	0,149 09
2p σ	2p σ	1,901 25	0,975	0,521 63
2p π	2p π	1,901 25	0,975	0,422 27
		$\chi_O \left(-\frac{1}{2} \Delta \right) \chi_O$	$\chi_O \frac{1}{r_N} \chi_O$	$\chi_O \frac{1}{r_O} \chi_O$
1s	1s	29,645	0,460 26	7,7
1s	2s	— 8,087 81	0	—1,050 35
1s	2p σ	0	0,010 53	0
2s	2s	3,087 08	0,458 45	1,263 59
2s	2p σ	0	0,132 57	0
2p σ	2p σ	2,587 81	0,511 40	1,137 5
2p π	2p π	2,587 81	0,432 12	1,137 5

	$S(\chi_N, \chi_O)$	$\chi_N \left(-\frac{1}{2} \Delta \right) \chi_O$	$\chi_N \frac{1}{r_N} \chi_O$	$\chi_N \frac{1}{r_O} \chi_O$
1s 1s	0	—0,000 294	0,000 016	0,000 030
1s 2s	0,035 02	—0,020 19	0,114 29	0,017 43
2s 1s	0,037 71	—0,009 62	0,018 19	0,143 93
1s 2p σ	0,057 70	—0,018 89	0,190 48	0,028 66
2p σ 1s	0,062 62	—0,001 32	0,030 19	0,240 90
2s 2s	0,363 96	0,073 83	0,240 56	0,272 88
2s 2p σ	0,340 99	0,209 45	0,278 27	0,239 97
2p σ 2s	0,410 11	0,239 13	0,261 25	0,357 13
2p σ 2p σ	0,326 22	0,459 59	0,276 87	0,286 54
2p π 2p π	0,207 01	0,107 62	0,128 51	0,141 39

χ_1	χ_2	$\chi_1 \overrightarrow{Z_N} \chi_2$	$\chi_1 \overrightarrow{Z_O} \chi_2$
1s _N	2s _O	0,005 43	0,070 66
1s _N	2p σ _N	0,060 85	—0,060 85
1s _N	2p σ _O	0,008 67	0,116 71
1s _O	2s _N	0,078 29	0,003 65
1s _O	2p σ _N	0,130 14	0,005 91
1s _O	2p σ _O	—0,054 05	0,054 05
2s _N	2s _O	0,447 34	0,343 42
2s _N	2p σ _N	0,745 96	—0,745 96
2s _N	2p σ _O	0,231 11	0,509 74
2s _O	2p σ _N	0,653 72	0,237 32
2s _O	2p σ _O	—0,639 48	0,639 48
2p σ _N	2p σ _O	0,334 98	0,373 77
2p π _N	2p π _O	0,201 23	0,248 55

Intégrales mononucléaires

χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_{1N} χ_{2N} χ_{3N} χ_{4N}	χ_{1O} χ_{2O} χ_{3O} χ_{4O}
1s	1s	1s	1s	4,187 50	4,812 50
1s	1s	1s	2s	-0,383 17	-0,449 76
1s	1s	1s	2p σ	0	0
1s	1s	2s	2s	0,971 59	1,133 36
1s	1s	2s	2p σ	0	0
1s	1s	2p σ	2p σ	0,968 58	1,129 67
1s	2s	1s	2s	0,058 55	0,070 33
1s	2s	1s	2p σ	0	0
1s	2p σ	1s	2p σ	0,021 84	0,026 43
1s	2s	2s	2s	-0,014 76	-0,018 11
1s	2s	2s	2p σ	0	0
1s	2s	2p σ	2p σ	-0,007 91	-0,009 70
1s	2p σ	2s	2p σ	0,029 13	0,034 86
1s	2p σ	2p σ	2p σ	0	0
2s	2s	2s	2s	0,689 75	0,803 91
2s	2s	2s	2p σ	0	0
2s	2s	2p σ	2p σ	0,697 84	0,813 65
2s	2p σ	2s	2p σ	0,150 32	0,174 94
2s	2p σ	2p σ	2p σ	0	0
2p σ	2p σ	2p σ	2p σ	0,763 24	0,890 45
2p σ	2p σ	2p σ	2p π	0,680 98	0,794 47
2p σ	2p π	2p σ	2p π	0,041 13	0,048 00

Intégrales coulombiennes

χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_{1N} χ_{2N} χ_{3O} χ_{4O}	χ_{1O} χ_{2O} χ_{3N} χ_{4N}
1s	1s	1s	1s	0,460 26	0,460 26
1s	1s	1s	2s	0	0
1s	1s	1s	2p σ	0,011 44	0,012 88
1s	1s	2s	2s	0,458 20	0,454 78
1s	1s	2s	2p σ	0,131 93	0,148 51
1s	1s	2p σ	2p σ	0,510 69	0,520 66
1s	2s	1s	2s	0	0
1s	2s	1s	2p σ	0	0
1s	2p σ	1s	2p σ	0,000 64	0,000 64
1s	2s	2s	2s	-0,000 22	-0,000 27
1s	2s	2s	2p σ	-0,000 36	-0,000 45
1s	2p σ	2s	2s	0,012 24	0,010 33
1s	2s	2p σ	2p σ	-0,000 60	-0,000 75
1s	2p σ	2s	2p σ	0,006 47	0,005 92
1s	2p σ	2p σ	2p σ	0,015 74	0,013 81
2s	2s	2s	2s	0,438 77	0,438 77
2s	2s	2s	2p σ	0,105 12	0,124 31
2s	2s	2p σ	2p σ	0,469 71	0,482 72
2s	2p σ	2s	2p σ	0,044 80	0,044 80
2s	2p σ	2p σ	2p σ	0,140 27	0,124 22
2p σ	2p σ	2p σ	2p σ	0,523 61	0,523 61
1s	1s	2p π	2p π	0,432 12	0,4 2 26
1s	2s	2p π	2p π	-0,000 01	-0,000 01
1s	2p σ	2p π	2p π	0,010 54	0,008 68
1s	2p π	1s	2p π	0,000 32	0,000 32
1s	2p π	2s	2p π	0,003 66	0,003 65
1s	2p π	2p σ	2p π	0,002 14	0,002 38
2s	2s	2p π	2p π	0,424 42	0,418 16
2s	2p σ	2p π	2p π	0,118 01	0,097 42
2p σ	2p σ	2p π	2p π	0,464 86	0,445 55
2s	2p π	2s	2p π	0,038 03	0,038 03
2s	2p π	2p σ	2p π	0,017 74	0,020 89
2p σ	2p π	2p σ	2p π	0,010 54	0,010 54
2p π	2p π	2p π	2p π	0,409 26	0,409 26
2p π	2p π	2p π	2p π	0,400 32	0,400 32
2p π	2p π	2p π	2p π	0,004 47	0,004 47

Intégrales hybrides

χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_{1N}	χ_{2N}	χ_{3N}	χ_{4O}	χ_{1O}	χ_{2O}	χ_{3O}	χ_{4N}
1s	1s	1s	2s				0,093 58			0,117 44	
1s	1s	1s	2p σ				0,154 19			0,196 27	
1s	1s	2s	2s				0,243 74			0,294 14	
1s	1s	2s	1s				0,018 19			0,017 42	
1s	2s	2s	1s				0			0	
1s	2s	1s	2s				-0,005 52			-0,007 09	
1s	1s	2p σ	1s				0,030 17			0,028 64	
1s	1s	2s	2p σ				0,283 98			0,387 80	
1s	1s	2p σ	2s				0,260 62			0,252 55	
1s	2s	1s	2p σ				-0,008 92			-0,011 92	
1s	2p σ	1s	2s				0,001 28			0,001 19	
1s	2s	2p σ	1s				0			0	
1s	2p σ	2s	1s				0,000 53			0,000 47	
1s	1s	2p σ	2p σ				0,275 76			0,301 82	
1s	2p σ	1s	2p σ				0,002 12			0,001 97	
1s	2p σ	2p σ	1s				0,000 89			0,000 77	
1s	2p π	1s	2p π				0,000 55			0,000 62	
1s	1s	2p π	2p π				0,128 18			0,148 53	
1s	2p π	2p π	1s				0			0	
1s	2s	2s	2s				0,000 16			-0,003 83	
2s	2s	1s	2s				0,031 83			0,040 05	
2s	2s	2s	1s				0,017 83			0,017 19	
1s	2s	2s	2p σ				0,000 25			-0,005 17	
2s	2s	1s	2p σ				0,052 47			0,066 59	
1s	2s	2p σ	2s				-0,000 45			-0,003 56	
2s	2p σ	1s	2s				0,002 32			0,002 10	
2s	2s	2p σ	1s				0,029 58			0,028 28	
2s	2p σ	2s	1s				0,005 94			0,005 18	
1s	2s	2p σ	2p σ				-0,000 69			-0,004 55	
2s	2p σ	1s	2p σ				0,003 76			0,003 45	
1s	2p σ	2s	2p σ				0,008 09			0,008 08	
1s	2p σ	2p σ	2s				0,010 77			0,011 14	
2p σ	2p σ	1s	2s				0,032 90			0,041 26	
1s	2p σ	2s	2s				0,006 51			0,005 98	
2s	2p σ	2p σ	1s				0,009 86			0,008 53	
2p σ	2p σ	2s	1s				0,020 47			0,019 31	
1s	2p σ	2p σ	2p σ				0,014 08			0,016 04	
2p σ	2p σ	2p σ	1s				0,033 97			0,031 77	
1s	2s	2p π	2p π				-0,000 19			-0,002 02	
2s	2p π	1s	2p π				0,001 01			0,001 11	
1s	2p π	2s	2p π				0,003 12			0,003 43	
1s	2p π	2p π	2s				0,005 56			0,007 39	
2p π	2p π	1s	2s				0,032 42			0,040 94	
2p π	2p π	2s	1s				0,016 53			0,016 16	
2s	2p π	2p π	1s				0,000 16			0,000 21	
1s	2p σ	2p π	2p π				0,002 77			0,002 47	
1s	2p π	2p σ	2p π				0,002 77			0,002 47	
1s	2p π	2p π	2p σ				0,008 00			0,011 09	
2p π	2p σ	2p π	1s				0,000 11			0,000 13	
2p π	2p π	2p σ	1s				0,027 43			0,026 57	
2p σ	2p π	1s	2p π				0,000 22			0,000 19	
2p π	2p π	1s	2p σ				0,053 52			0,068 07	
2p σ	2p σ	1s	2p σ				0,054 32			0,068 63	
2s	2p σ	2p σ	2p σ				0,082 27			0,093 16	
2p σ	2p σ	2s	2p σ				0,250 12			0,321 05	
2p σ	2p σ	2p σ	2s				0,251 88			0,230 63	
2s	2s	2p σ	2p σ				0,226 35			0,242 42	
2s	2p σ	2s	2p σ				0,053 00			0,054 79	
2s	2p σ	2p σ	2s				0,074 08			0,071 86	
2p σ	2p σ	2s	2s				0,225 37			0,251 37	
2s	2s	2s	2p σ				0,234 29			0,308 06	
2s	2s	2p σ	2s				0,228 15			0,212 10	
2s	2p σ	2s	2s				0,049 23			0,044 65	
2s	2s	2s	2s				0,211 28			0,241 53	

Intégrales hybrides (suite)

χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_{1N}	χ_{2N}	χ_{3N}	χ_{4O}	χ_{1O}	χ_{2O}	χ_{3O}	χ_{4N}
2s	2p σ	2p π	2p π				0,023 63			0,021 13	
2s	2p π	2p σ	2p π				0,023 63			0,021 13	
2p σ	2p π	2s	2p π				0,010 14			0,008 85	
2s	2p π	2p π	2p σ				0,040 19			0,057 01	
2p π	2p π	2s	2p σ				0,230 41			0,304 56	
2p σ	2p π	2p π	2s				0,009 68			0,009 63	
2p π	2p π	2p σ	2s				0,218 51			0,203 71	
2s	2s	2p π	2p π				0,113 52			0,126 26	
2s	2p π	2s	2p π				0,024 40			0,026 36	
2s	2p π	2p π	2s				0,031 22			0,041 07	
2p π	2p π	2s	2s				0,206 88			0,238 30	
2p σ	2p σ	2p σ	2p σ				0,253 53			0,267 07	
2p σ	2p σ	2p π	2p π				0,117 41			0,127 56	
2p σ	2p π	2p σ	2p π				0,013 45			0,011 89	
2p σ	2p π	2p π	2p σ				0,011 35			0,012 27	
2p π	2p π	2p σ	2p σ				0,216 15			0,231 85	
2p π	2p π	2p π	2p π				0,116 91			0,131 24	
2p π	2p π	2p π	2p π				0,108 27			0,120 86	
2p π	2p π	2p π	2p π				0,004 32			0,005 19	

Intégrales d'échange

χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_{1N}	χ_{2O}	χ_{3N}	χ_{4O}	χ_{1O}	χ_{2N}	χ_{3O}	χ_{4N}
1s	2s	1s	2s				0,002 58			0,003 45	
1s	2s	1s	2p σ				0,004 28			0,005 75	
2s	1s	1s	2p σ				0,001 14			0,001 15	
2s	1s	1s	2s				0,000 69			0,000 69	
1s	2s	2s	2s				0,009 14			0,010 87	
1s	2s	2s	2p σ				0,010 68			0,014 30	
2s	1s	2s	2p σ				0,009 69			0,010 02	
1s	2p σ	2s	2s				0,015 04			0,018 04	
1s	2s	2p σ	2p σ				0,010 79			0,011 69	
1s	2p σ	2s	2p σ				0,017 59			0,023 76	
2p σ	1s	2s	2p σ				0,016 07			0,016 50	
1s	2p π	2s	2p π				0,000 16			0,000 14	
1s	2s	2p π	2p π				0,004 70			0,005 44	
1s	2p π	2p π	2s				0,000 24			0,000 27	
1s	2p σ	2p σ	2p σ				0,017 77			0,019 40	
1s	2p σ	2p π	2p π				0,007 74			0,009 04	
1s	2p π	2p σ	2p π				0,000 16			0,000 12	
1s	2p π	2p π	2p σ				0,000 33			0,000 39	
1s	2p σ	1s	2p σ				0,007 09			0,009 59	
2p σ	1s	1s	2p σ				0,001 89			0,001 89	
2s	2p σ	2p π	2p π				0,049 47			0,058 63	
2s	2p π	2p σ	2p π				0,017 46			0,012 30	
2s	2p π	2p π	2p σ				0,011 37			0,013 20	
2s	2p σ	2p σ	2p σ				0,118 85			0,133 16	
2s	2p π	2s	2p π				0,013 56			0,010 74	
2s	2p σ	2s	2p σ				0,106 19			0,142 33	
2p σ	2s	2s	2p σ				0,114 39			0,114 39	
2s	2s	2s	2p σ				0,095 90			0,113 65	
2s	2s	2p π	2p π				0,049 13			0,049 13	
2s	2p π	2p π	2s				0,011 04			0,011 04	
2s	2s	2p σ	2p σ				0,106 91			0,106 91	
2s	2s	2s	2s				0,093 68			0,093 68	
2p σ	2p σ	2p σ	2p σ				0,141 54			0,141 54	
2p σ	2p σ	2p π	2p π				0,053 63			0,053 63	
2p σ	2p π	2p π	2p σ				0,013 03			0,013 03	
2p σ	2p π	2p σ	2p π				0,023 30			0,015 16	
2p π	2p π	2p π	2p π				0,028 05			0,028 05	
2p π	2p π	2p π	2p π				0,025 14			0,025 14	
2p π	2p π	2p π	2p π				0,001 46			0,001 46	
2p π	2p π	2p π	2p π				0,001 46			0,001 46	

RÉFÉRENCES

- [1] C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 69.
 - [2] E. ISHIGURO, K. KAYAMA, M. KOTANI & Y. MIZUNO, *Jl phys. Soc. Japan*, t. **12**, 1957, p. 1355.
 - [3] C. W. SCHERR, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 569.
 - [4] M. KOTANI, Y. MIZUNO, K. KAYAMA & E. ISHIGURO, *Jl phys. Soc. Japan*, t. **12**, 1957, p. 707.
 - [5] R. SAHNI, *Jl chem. Physics*, t. **25**, 1956, p. 332.
 - [6] L. C. ALLEN & A. M. KARO, *Quart. Prog. Report*, 15 avril 1957, p. 8.
 - [7] L. C. ALLEN & A. M. KARO, *Quart. Prog. Report*, 15 avril 1957, p. 7.
 - [8] A. B. F. DUNCAN, *Jl chem. Physics*, t. **27**, 1957, p. 423.
 - [9] R. SAHNI, *Trans. Faraday Soc.*, t. **49**, 1953, p. 1246.
 - [10] G. H. HERZBERG, *Spectra of diatomic molecules*, éd. van Nostrand, New York, 1950.
 - [11] R. S. MULLIKEN, *Rev. mod. Physics*, t. **4**, 1932, p. 1.
 - [12] R. LEFEBVRE, *Jl Chim. phys.*, t. **54**, 1957, p. 168.
 - [13] R. LEFEBVRE & C. M. MOSER, *Jl Chim. phys.*, t. **53**, 1956, p. 393.
 - [14] L. BRILLOUIN, *Les champs « self-consistents » de Hartree et de Fock*, Actualités sci. et ind., n° 159, éd. Hermann, Paris, 1934.
 - [15] C. C. J. ROOTHAAN, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 1445.
 - [16] H. PREUSS, *Integraltafeln zur Quantenchemie I*, éd. Springer, Berlin, 1956.
 - [17] J. F. MULLIGAN, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 347.
 - [18] C. C. J. ROOTHAAN, *Tables, Special technical Report of Laboratory of Molecular Structure and Spectra*, Chicago, 1955.
 - [19] F. J. CORBATO, *Quart. Prog. Report*, 15 avril 1957, p. 33.
 - [20] F. O. ELLISON & H. SHULL, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 2348.
 - [21] A. KARO, *Quart. Prog. Report*, 15 octobre 1957, p. 22.
 - [22] A. C. HURLEY, *Quart. Prog. Report*, 15 janvier 1957, p. 49.
 - [23] A. J. FREEMAN, *Jl chem. Physics*, t. **28**, 1958, p. 240.
 - [24] A. KARO, *Quart. Prog. Report*, 15 juillet 1956, p. 6.
 - [25] H. KAPLAN, *Jl chem. Physics*, t. **26**, 1957, p. 1704.
 - [26] En particulier, R. WATANABA, *Jl chem. Physics*, t. **25**, 1956, p. 965.
 - [27] T. KOOPMANS, *Physica*, t. **1**, 1933, p. 104.
 - [28] L. H. SUTCLIFFE & A. D. WALSH, *Proc. phys. Soc. [A]*, t. **66**, 1953, p. 209.
 - [29] G. HERZBERG, A. LAGERQVIST & E. MIESCHER, *Canad. Jl Physics*, t. **34**, 1956, p. 622.
 - [30] H. J. BERNSTEIN & G. HERZBERG, *Jl chem. Physics*, t. **15**, 1947, p. 77.
 - [31] C. F. GOODEVE & S. KATZ, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **172**, 1939, p. 432.
 - [32] R. F. BARROW & E. MIESCHER, *Proc. phys. Soc. [A]*, t. **70**, 1957, p. 219.
 - [33] E. MIESCHER, *Helv. phys. Acta*, t. **29**, 1956, p. 401.
 - [34] C. A. BURRUS & J. D. GRAYBEAL, *Phys. Review*, t. **109**, 1958, p. 1553.
 - [35] B. ROSEMBLUM & H. NETHERCOT, *Jl chem. Physics*, t. **27**, 1957, p. 828.
- A noter que ces auteurs se réfèrent à un article de Mulliken [36] où le résultat de Sahni [9] est reporté avec une erreur de signe.
- [36] R. S. MULLIKEN, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 1883.
 - [37] R. S. MULLIKEN, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **56**, 1952, p. 295.
 - [38] R. DAUDEL, *Jl Chim. phys.*, t. **53**, 1956, p. 218.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Calcul du gradient du champ électrique moléculaire au noyau intervenant dans la constante de couplage quadrupolaire

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} juin 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer,

le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

48. — Imp. JOUVE, 15, rue Racine, Paris. — 5-1959

